

46-  
66-

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C11D 17/06</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/29830</p> <p>(43) 国際公開日 1999年6月17日(17.06.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05589</p> <p>(22) 国際出願日 1998年12月10日(10.12.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/340016 1997年12月10日(10.12.97) JP 特願平10/175211 1998年6月22日(22.06.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社(KAO CORPORATION)[JP/JP] 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 窪田輝夫(KUBOTA, Teruo)[JP/JP] 高谷 仁(TAKAYA, Hitoshi)[JP/JP] 山口 修(YAMAGUCHI, Shu)[JP/JP] 山下博之(YAMASHITA, Hiroyuki)[JP/JP] 高名周治(TAKANA, Shuji)[JP/JP] 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社 研究所内 Wakayama, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 細田芳徳(HOSODA, Yoshinori) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目8番1号 大手前M2ビル 細田国際特許事務所内 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, CN, ID, JP, KR, SG, US, VN, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: DETERGENT PARTICLES</p> <p>(54)発明の名称 洗剤粒子</p> <p>(57) Abstract A detergent particle group which can quickly dissolve in water after being thrown thereinto; a process for producing the same; and a detergent composition comprising the same. The group has an average particle diameter of 150 to 500 <math>\mu</math>m and a bulk density of 500 g/l or higher. The group comprises detergent particles capable of releasing, in the course of dissolution in water, bubbles each having a diameter of at least one-tenth the diameter of the particle. When the detergent particles are added to water at 5 °C and the resultant mixture is stirred for 60 seconds under test stirring conditions and passed through a standard sieve (opening: 74 <math>\mu</math>m) provided for in JIS Z 8801, the percentage dissolution of the detergent particles as calculated with equation (1) is 90 % or higher. Alternatively, the percentage dissolution of the detergent particles as determined in the same manner as the above except that the stirring period is 30 seconds is 82 % or higher.</p>		

(57)要約

水への投入後素早く溶解し得る高速溶解性の洗剤粒子群及びその製法、並びにその洗剤粒子群を含有する洗剤組成物を提供すること。平均粒径が150～500 $\mu$ m、嵩密度が500g/リットル以上の洗剤粒子群であって、該洗剤粒子群は、水に溶解する過程において粒子径の1/10以上の径の気泡を粒子内部から放出し得る洗剤粒子を含有し、かつ5℃の水に該洗剤粒子群を投入し試験攪拌条件にて60秒間攪拌してJIS Z 8801規定の標準篩（目開き74 $\mu$ m）に供した場合、式（1）で算出される洗剤粒子群の溶解率が90%以上である洗剤粒子群、若しくは30秒間攪拌して同様に算出される洗剤粒子群の溶解率が82%以上である洗剤粒子群。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トリニダード・トバゴ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダード
BR ブラジル	HR クロアチア	マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	ML モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MN モンゴリア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MR モーリタニア	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	MW マラウイ	VN ヴェトナム
CH スイス	IN インド	MX メキシコ	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NE ニジェール	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NL オランダ	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NO ノルウェー	
CU キューバ	KE ケニア	NZ ニュージーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PL ポーランド	
CZ チェコ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DE ドイツ	KR 韓国	RO ルーマニア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	RU ロシア	
EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン	
		SE スウェーデン	

## 明 細 書

## 洗 剤 粒 子

## 技術分野

本発明は高速溶解性の洗剤粒子群及びその製法並びにその洗剤粒子群を含有する洗剤組成物に関する。

## 背景技術

近年上市されている洗濯機は、『洗濯を簡単に済ませてしまいたい』という消費者ニーズに対応し、大容量化（一度に多くの衣類が洗える）傾向にあり、また洗濯時間に短時間洗濯モードの設定等がなされている。更に『衣類を大切に洗いたい』というニーズに対し、弱攪拌モードの設定が行われ、衣類いたみの軽減を訴求している。加えて、環境・エネルギーや経済性への対応から、節水、低温洗濯、運転時間の短縮への潮流がある。

この潮流は、いずれも洗濯機の仕事量（機械力×時間の意）を低下させる方向であり、その結果、洗剤粒子の溶解速度の低下によって洗浄力の劣化が生じ、洗濯終了時に粉末洗剤の溶け残り、洗剤粒子の衣類残留が増大することがある。

これらの解決を試みた従来の技術として、特開平5-247497号公報には、ゼオライト含有のクラッチャースラリーを調製する際に、クエン酸塩を添加して、噴霧乾燥して得られるビーズの強度を向上させ、そのビーズに界面活性剤を塗布して、高い溶解性特性を有する洗剤組成物の製法が開示されている。

また、特表平3-504734号公報には、ゼオライト45～75重量%、石鹼1～6重量%、ポリマー1～12重量%、硫酸ナトリウム0～25重量%、ノニオン0～5重量%、水10～24重量%を含有し、高い吸着能により界面活性剤を担持し、界面活性剤を担持された粒状吸着剤は良好な洗濯機への分配性挙動

を有する旨の記載がある。

しかしながら、これらの公報は、上述の技術的な課題を十分に解決し得るものではなく、特に高速で溶解可能な洗剤を意図する技術については全く開示されていない。

そこで現在までに市販されている代表的な粉末洗剤について、本発明で規定する5℃の水へ投入60秒後および30秒後の溶解率を本明細書に記載の測定方法に従って測定を行ってみた。その結果、60秒後の溶解率の評価では、日本で市販されているものは64%~87%（代表的コンパクト洗剤9種）の範囲であり、米国で市販されているものは75%~88%（代表的コンパクト洗剤4種）の範囲であり、欧州で市販されているものは57%~70%（代表的コンパクト洗剤3種）の範囲であり、アジア・オセアニアで市販されているものは64%~69%（代表的コンパクト洗剤2種）の範囲であった。また、30秒後の溶解率の評価では、日本で市販されているものは55%~73%（同上）の範囲であり、米国で市販されているものは65%~81%（同上）の範囲であり、欧州で市販されているものは40%~60%（同上）の範囲であり、アジア・オセアニアで市販されているものは55%~60%（同上）の範囲であった。これらの溶解速度では、先に挙げた低機械力化の潮流に十分対応できていない。

#### 発明の開示

本発明の目的は、上記課題に対応すべく、水への投入後素早く溶解し得る高速溶解性の洗剤粒子群及びその製法、並びにその洗剤粒子群を含有する洗剤組成物を提供することにある。

本発明の要旨は、

[1] 平均粒径が150~500 $\mu$ m、嵩密度が500g/リットル以上の洗剤粒子群であって、該洗剤粒子群は、水に溶解する過程において粒子径の1/10以上の径の気泡を粒子内部から放出し得る洗剤粒子を含有し、かつ5℃の水に

該洗剤粒子群を投入し以下に示す攪拌条件にて60秒間攪拌してJIS Z 8801規定の標準篩（目開き74 $\mu$ m）に供した場合、式（1）で算出される洗剤粒子群の溶解率が90%以上である洗剤粒子群、若しくは30秒間攪拌して同様に算出される洗剤粒子群の溶解率が82%以上である洗剤粒子群、

攪拌条件（以下、試験攪拌条件という）：1リットルの硬水（71.2mg CaCO<sub>3</sub>/リットル、Ca/Mgのモル比7/3）に該洗剤粒子群1gを投入し、1リットルビーカー（内径105mm）内で攪拌子（長さ35mm、直径8mm）にて攪拌、回転数800rpm

$$\text{溶解率}(\%) = \{1 - (T/S)\} \times 100 \quad (1)$$

S : 洗剤粒子群の投入重量(g)

T : 上記攪拌条件にて得られた水溶液を上記篩に供したときに、篩上の残存する洗剤粒子群の溶残物の乾燥重量（乾燥条件：105℃の温度下に1時間保持した後、シリカゲルを入れたデシケーター（25℃）内で30分間保持する）(g)

〔2〕 平均粒径が150～500 $\mu$ m、嵩密度が500g/リットル以上の洗剤粒子群であって、洗剤粒子群は、水不溶性無機物、水溶性ポリマー及び水溶性塩類を含有するベース顆粒に界面活性剤を担持させてなる洗剤粒子の集合体であって、該ベース顆粒はその構造においてその内部よりも表面近傍に水溶性ポリマー及び/又は水溶性塩類が多く存在する偏在性を有し、かつ5℃の水に該洗剤粒子群を投入し試験攪拌条件にて60秒間攪拌してJIS Z 8801規定の標準篩（目開き74 $\mu$ m）に供した場合、式（1）で算出される洗剤粒子群の溶解率が90%以上である洗剤粒子群、若しくは30秒間攪拌して同様に算出される洗剤粒子群の溶解率が82%以上である洗剤粒子群、

〔3〕 以下の工程を有する、前記〔1〕又は〔2〕記載の洗剤粒子群の製法：

工程(a)：水不溶性無機物、水溶性ポリマー及び水溶性塩類を含有するスラリー

一であって、該水溶性ポリマー及び該水溶性塩類である水溶性成分の60重量%以上が溶解したスラリーを調製する工程、

工程(b) : 工程(a) で得られたスラリーを噴霧乾燥してベース顆粒群を調製する工程、

工程(c) : 工程(b) で得られたベース顆粒群に界面活性剤を添加して担持させる工程、

〔4〕 前記〔1〕又は〔2〕記載の洗剤粒子群を50重量%以上含有してなる洗剤組成物、

〔5〕 平均粒径が150～500 $\mu$ m、嵩密度が500g/リットル以上の洗剤組成物であって、該洗剤組成物は水に溶解する過程において粒子径の1/10以上の気泡を粒子内部から放出し得る洗剤粒子を含有し、かつ5℃の水に該洗剤組成物を投入し、試験攪拌条件にて60秒間攪拌してJIS Z 8801規定の標準篩(目開き74 $\mu$ m)に供した場合、式(1)で算出される洗剤組成物の溶解率が90%以上である洗剤組成物、若しくは30秒間攪拌して同様に算出される洗剤組成物の溶解率が82%以上である洗剤組成物、に関する。

#### 図面の簡単な説明

第1図はそのままの状態のベース顆粒群1又はベース顆粒群1を均一にすり潰した状態のものをFT-IR/PASで測定した結果を比較した図である。実線はそのままの状態のベース顆粒群のデータであり、破線は均一にすり潰した状態のベース顆粒群のデータである。

第2図はSEMによるベース顆粒群1中の粒子構造( $\times 400$ )の一例を示す写真である。

第3図はEDS分析(Na分布)によるベース顆粒群1中の粒子構造( $\times 400$ )の一例を示す写真である。

第4図はEDS分析(Al分布)によるベース顆粒群1中の粒子構造( $\times 400$ )の一例を示す写真である。

0) の一例を示す写真である。

第5図はEDS分析(Si分布)によるベース顆粒群1中の粒子構造(×400)の一例を示す写真である。

第6図はEDS分析(S分布)によるベース顆粒群1中の粒子構造(×400)の一例を示す写真である。

第7図はSEM写真による実施例1の洗剤粒子群中の単核性洗剤粒子の粒子構造(×400)の一例を示す写真である。

第8図はSEM写真によるベース顆粒群1中の粒子構造(×400)の一例を示す写真である。

第9図はSEM写真によるベース顆粒群2中の粒子構造(×400)の一例を示す写真である。

第10図はSEM写真によるベース顆粒群3中の粒子構造(×400)の一例を示す写真である。

第11図はSEM写真によるベース顆粒群4中の粒子構造(×400)の一例を示す写真である。

第12図はSEM写真による実施例2の洗剤粒子群中の単核性洗剤粒子の粒子構造(×400)の一例を示す写真である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明における洗剤粒子とは、界面活性剤及びビルダー等を含有してなる粒子であり、洗剤粒子群とはその集合体を意味する。そして洗剤組成物は、洗剤粒子群を含有し、さらに洗剤粒子群以外に別途添加された洗剤成分(例えば、蛍光染料、酵素、香料、消泡剤、漂白剤、漂白活性化剤等)を含有する組成物を意味する。

#### 1. 高速溶解性の機構



### 1. 1 気泡放出による高速溶解性

従来のコンパクト洗剤粒子は、洗剤粒子の表面近傍から徐々に溶解する溶解挙動を示すために、完全に溶解するまでに比較的長い時間を必要とする。

一方、本発明の洗剤粒子群は、水に溶解する過程において粒子径の $1/10$ 以上の径の気泡を粒子内部から放出し得る洗剤粒子（以下、気泡放出洗剤粒子という）を含有し、この気泡放出洗剤粒子は、水に溶解する過程において、まず、粒子内部に少量の水が浸入すると粒子内部から所定の大きさの気泡が放出され、次いで、該粒子内部に大量の水が浸入することによって粒子自体が崩壊（粒子の自己崩壊）し、表面近傍からの溶解のみならず、粒子内部からの溶解及び崩壊が起こる。

このような溶解挙動は、気泡放出洗剤粒子を水に溶解した場合に、該粒子の粒子径の $1/10$ 以上、好ましくは $1/5$ 以上、より好ましくは $1/4$ 以上、さらに好ましくは $1/3$ 以上の径の気泡（以下、所定の大きさの気泡という）を放出する現象として、デジタルマイクロスコープや光学顕微鏡等で確認することができる。これに対して従来のコンパクト洗剤粒子では、発生する殆どの気泡の大きさは洗剤粒子径の $1/10$ 未満に過ぎず、粒子自体を自己崩壊させるには至らない。そのため本発明の洗剤粒子群のような十分な高速溶解性が得られない。尚、気泡放出洗剤粒子は、水に静置状態にて溶解させた場合、 $120$ 秒以内に所定の大きさの気泡が発生することが好ましく、 $60$ 秒以内がより好ましく、 $45$ 秒以内がさらに好ましい。

この気泡放出による高速溶解性を有する気泡放出洗剤粒子は、所定の大きさの気泡を放出可能な気孔（単数個でも複数個でもよい）を有していれば良く、特に、粒子の形態、構造に限定されない。例えば、第4項で後述する単核性の洗剤粒子であっても良く、単核性以外、例えば単核性のベース顆粒を凝集させた洗剤粒子（以下、多核性洗剤粒子という。第6、7項で述べる。）であっても良い。また、気泡放出洗剤粒子は洗剤粒子群に $60$ 重量%以上含有されることが好ましく

、80重量%以上がより好ましい。

気泡径は次のように測定する。

ガラスシャーレ（内径50mm）の底面中心に両面テープを装着する。洗剤粒子群を両面テープ上に付着させる。先ずデジタルマイクロスコープを用いて得られる画像から個々の粒子についての円相当径（ $\alpha \mu\text{m}$ ）を測定する。デジタルマイクロスコープとしては例えばKEYENCE社製VH-6300を用いることができる。

続いてガラスシャーレに20℃のイオン交換水を5mL注入し、測定対象の個々の粒子についての溶解挙動を観察する。粒子内部から気泡が放出される場合、気泡が粒子から離脱する瞬間の画像から気泡の円相当径（ $\beta \mu\text{m}$ ）を測定する。尚、粒子内部から複数個の気泡が放出される場合にはそれぞれの気泡について測定した円相当径の最大値を $\beta \mu\text{m}$ とする。そして粒子径に対する気泡径の比（ $\beta/\alpha$ ）をそれぞれの粒子について求める。

好ましい気泡放出洗剤粒子では、該粒子の内部に粒子径の1/10～4/5の、好ましくは1/5～4/5の径の気孔が存在することが好ましい。

気孔径は次のように測定することができる。

選択された粒子を壊さない様にメス等で最大粒子径を含む面で切断する。切断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、切断粒子の切断面の円相当径（粒子径）（ $\gamma \mu\text{m}$ ）及び粒子内部で気孔の存在が確認された場合には気孔の円相当径（気孔径）（ $\delta \mu\text{m}$ ）を測定する。なお、複数個の気孔が確認される場合には、その中で最も大きい気孔についての円相当径を $\delta \mu\text{m}$ とする。そして粒子径に対する気孔径の比（ $\delta/\gamma$ ）を求める。

気泡放出洗剤粒子が単核性であることが、溶解速度を飛躍的に高める観点から好ましい。

また、気泡放出洗剤粒子が第2項で後述するベース顆粒により構成される場合、ベース顆粒はそ内部に粒子径の1/10～4/5の、好ましくは1/5～4/5

5 の径の気孔が存在する構造が好ましい。気孔径は、前述の方法で測定することができる。

#### 1. 2 ベース顆粒の偏在性による高速溶解性

本発明の洗剤粒子群に含有される洗剤粒子において、前記のような気泡放出による溶解機構とは別に、あるいは前記の溶解機構と共に粒子表面からの高速溶解性が認められる。その特徴としては、水不溶性無機物、水溶性ポリマー及び水溶性塩類を含有するベース顆粒に界面活性剤を担持させてなる洗剤粒子であって、該ベース顆粒の構造においてその内部よりも表面近傍に水溶性ポリマー及び／又は水溶性塩類が多く存在する偏在性（以下、ベース顆粒の偏在性という）を有することにある。そして表面近傍に水溶性物質が多く偏在したベース顆粒は、水中で表面近傍の水溶性成分がより早く溶解して、該洗剤粒子の粒子表面からの崩壊が促進される溶解挙動を示すことにより、高速溶解性を発現することができる。尚、高速溶解性を発現させる最も好ましい態様としては、前記のような偏在性を有すると共に、さらに気泡放出洗剤粒子である。この場合において単核性洗剤粒子のみならず、多核性洗剤粒子であってもよい。尚、単核性洗剤粒子の定義は第4項で後述する。そして、ベース顆粒の偏在性の確認は第3項で後述する。

#### 2. ベース顆粒の組成

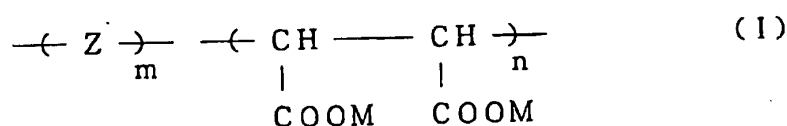
本発明の洗剤粒子群に含有される洗剤粒子を構成するベース顆粒は、主として、水不溶性無機物（A）、水溶性ポリマー（B）、水溶性塩類（C）から構成されているものであって、界面活性剤を担持させるために使用される顆粒をいい、その集合体をベース顆粒群という。

（A）成分の水不溶性無機物としては、1次粒子の平均粒径が0.1～20  $\mu$ mのものが好ましく、例えば、結晶性もしくは非晶質のアルミノ珪酸塩や、二酸化珪素、水和珪酸化合物、パーライト、ペントナイト等の粘土化合物等があるが

、結晶性もしくは非晶質のアルミノ珪酸塩や、二酸化珪素、水和珪酸化合物が好適であり、中でも結晶性アルミノ珪酸塩が好ましい。

(B) 成分の水溶性ポリマーとしては、カルボン酸系ポリマー、カルボキシメチルセルロース、可溶性澱粉、糖類等が挙げられるが、中でもカルボン酸系ポリマーが好ましい。

分子量が数千～10万程度の下記の式(I)で表されるコポリマー及び／又は式(II)で表されるホモポリマー等のカルボン酸系ポリマーを配合することが好ましい。なおコポリマーは一般的にランダム重合である。



(式中、Zは炭素数1～8のオレフィン、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、メタリルスルホン酸等であって、(無水)マレイン酸、又はマレイン酸塩と共重合可能なモノマーを表し、m及びnはコポリマーの分子量が数百～10万を示すような値である。MはNa、K、NH<sub>4</sub>、アミン、Hである。)



(式中、pは単独重合可能なモノマーであり、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等がその例である。qはホモポリマーの分子量が数百～10万を示すような値である。ホモポリマーはNa、K、NH<sub>4</sub>塩となっている。)

これらのカルボン酸系ポリマーの中でアクリル酸-マレイン酸コポリマーの塩

とポリアクリル酸塩 (Na、K、NH<sub>4</sub> 等) が特に優れている。分子量は 1000～80000 が好ましく、2000 以上であって且つカルボキシル基を 10 個以上を有するものがさらに好ましい。

上記カルボン酸系ポリマー以外に、ポリグリシジル酸塩等のポリマー、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体並びにポリアスパラギン酸塩等のアミノカルボン酸系のポリマーも使用することができる。

式 (I) のコポリマー及び／又は式 (II) のホモポリマーの配合量は、洗剤組成物中に、それぞれ好ましくは 1～20 重量％、より好ましくは 2～10 重量％である。

(C) 成分の水溶性塩類としては、炭酸根、炭酸水素根、硫酸根、亜硫酸根、硫酸水素根、リン酸根、ハロゲン化物等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、又はアミン塩に代表される水溶性の無機塩類や、クエン酸塩やフマル酸塩等の低分子の水溶性有機酸塩類を挙げることが出来る。これらの中で、炭酸根、硫酸根、亜硫酸根が好ましい。該無機塩はベース顆粒群調製後さらに水との反応により水和熱、溶解熱を生じることで洗剤粒子中の気泡を熱膨張させ、粒子の自己崩壊を促進することから好ましい。

ここで、炭酸ナトリウムは洗濯液中で好適な pH 緩衝領域を示すアルカリ剤として好ましい。炭酸ナトリウム以外のアルカリ剤としては、非晶質および結晶質の珪酸塩がある。非晶質の珪酸塩 (水ガラス) は、アルカリ剤として広く洗剤用原料として用いられているが、ベース顆粒の水不溶性無機物としてアルミノ珪酸塩を用いた場合には、非晶質の珪酸塩 (水ガラス) を配合すると、難溶性の不溶物塊を形成する性質があり、基剤の種類や配合量に十分注意を払わなければならない。

また、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム等の解離度の高い塩類は、洗濯液のイオン強度を高め、皮脂汚れ洗浄等に好適に作用する。また、亜硫酸根は水道水中に含有されている次亜塩素イオンを還元し、酵素や香料等の洗

剤成分の、次亜塩素イオンによる酸化劣化を防止する効果があり重要である。また、金属イオン封鎖能やアルカリ能に優れたビルダーであるトリポリリン酸ナトリウムの使用も、本発明の効果を妨げるものではない。また、低分子量の水溶性有機塩としては、金属イオン封鎖能を期待して  $pKCa^{2+}$  が大きく、及び／又はカチオン交換容量の大きい基剤が好ましい。クエン酸塩の他、メチルイミノジ酢酸塩、イミノジコハク酸塩、エチレンジアミンジコハク酸塩、タウリンジ酢酸塩、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸塩、 $\beta$ -アラニンジ酢酸塩、ヒドロキシイミノジコハク酸塩、メチルグリシンジ酢酸塩、グルタミン酸ジ酢酸塩、アスパラギンジ酢酸塩、セリンジ酢酸塩等を挙げることが出来る。ここで洗浄力の点から、タウリンジ酢酸塩、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸塩、 $\beta$ -アラニンジ酢酸塩、ヒドロキシイミノジコハク酸塩、メチルグリシンジ酢酸塩、グルタミン酸ジ酢酸塩、アスパラギンジ酢酸塩、セリンジ酢酸塩が好ましい。

また、硫酸根、亜硫酸根等の炭酸根とは異なる陰イオンやカリウムやアンモニウム等のナトリウムとは異なる陽イオンをベース顆粒中に混在させると、耐ケーキング性の点で効果がある。また、アルキルベンゼンスルホン酸塩等の陰イオン性界面活性剤を 5～25 重量% 配合しても同様の効果が発揮される。

ベース顆粒の組成としては、成分 (A) の水不溶性無機物は 20～90 重量% が好ましく、30～75 重量% がより好ましく、40～70 重量% が最も好ましい。成分 (B) の水溶性ポリマーは 2～30 重量% が好ましく、3～20 重量% がより好ましく、5～20 重量% が最も好ましい。成分 (C) の水溶性塩類は 5～78 重量% が好ましく、10～70 重量% がより好ましく、10～67 重量% がさらに好ましく、20～60 重量% が特に好ましく、20～55 重量% が最も好ましい。これらの範囲内であれば、ベース顆粒はその表面近傍が水溶性成分で被覆された構造をとる上で好適であり、粒子表面の被覆層が十分に形成され、粒子強度が十分となる。また、洗剤組成物の溶解性の点でも好ましい。

また、ベース顆粒中にこれら (A)～(C) の 3 成分以外に、界面活性剤や、

洗剤組成物に好適な蛍光染料、顔料、染料等の補助成分を含んでも構わない。

所望の粒子強度、嵩密度を得るために、界面活性剤は本質的にはベース顆粒の必須成分として必要ではないが、後述の第5項の工程(a)で調製するスラリー中へ添加することにより工程(b)での乾燥効率の向上のために添加してもよい。添加量としてはスラリー中に10重量%以下が好ましく、1~10重量%がより好ましく、2~8重量%が最も好ましい。なお、これらの配合量はスラリーの固形分を基準にした値である。

ベース顆粒の担持能が高ければ高いほど、多くの界面活性剤を添加してもなお高速溶解性が発現され易い。

ベース顆粒の担持能を向上させる因子としては、例えば、(A)成分の水不溶性無機物に担持能(吸油能)の大きい基剤を用いることが挙げられる。好適な基剤は、例えば、A型ゼオライトであり、金属イオン封鎖能及び経済性の点でも好ましい。ここで、A型ゼオライトの、JIS K 5101法による吸油能の値は40~50 mL/100 gである(例えば、商品名:トヨビルダー;東ソー(株)社製が挙げられる。)。その他、P型(例えば商品名Doucil A24やZSE064等;Crosfield社製;吸油能60~150 mL/100 g)やX型(例えば商品名:Wessalith XD;Degussa社製;吸油能80~100 mL/100 g)が挙げられる。また、金属イオン封鎖能は低い、高い吸油能を有する非晶質シリカや非晶質アルミノシリケート等も水不溶性無機物として用いることが出来る。例えば特開昭62-191417号公報第2頁右下欄第19行~第5頁左上欄第17行(特に初期温度は15~60℃の範囲が好ましい。)、特開昭62-191419号公報第2頁右下欄第20行~第5頁左下欄第11行(特に吸油量は170 mL/100 gが好ましい。)に記載の非晶質アルミノシリケートや、特開平9-132794号公報第17欄第46行~第18欄第38行、特開平7-10526号公報第3欄第3行~第5欄第9行、特開平6-227811号公報第2欄第15行~第5欄第2行、特開平8-

119622号公報第2欄第18行～第3欄第47行に記載されている非晶質アルミノシリケート（吸油能285mL/100g）等を挙げることが出来る。例えば、トクシールNR（徳山ソーダ（株）社製：吸油能210～270mL/100g）、フローライト（同：吸油能400～600mL/100g）、TIXOLEX25（韓仏化学社製：吸油能220～270mL/100g）、サイロピュア（富士ディビソン（株）社製：吸油能240～280mL/100g）等の吸油担体を用いることが出来る。特に吸油担体としては特開平5-5100号公報第4欄第34行～第6欄第16行（特に、第4欄第43～49行の吸油担体）や特開平6-179899号公報第12欄第12行～第13欄第17行、第17欄第34行～第19欄第17行に記載の性質を持つものが好適である。

本発明においては、これらの水不溶性無機物は、単独でも、数種のものを組み合わせても良い。これらの中で、長期間の保存を経ても高い溶解性を維持する（変質しない）観点から、Si/Al（モル比）が4.0以下、好ましくは3.3以下のアルミノ珪酸塩が好ましい。

### 3. ベース顆粒の偏在性

ベース顆粒の偏在性の確認方法として、例えばフーリエ変換赤外分光法（FT-IR）や光音響分光法（PAS）を併用する方法（「FT-IR/PAS」と略記する。）を用いることができる。FT-IR/PASはAPPLIED SPECTROSCOPY vol. 47 1311-1316（1993）に記載されているように、試料の表面から深さ方向における物質の分布状態を確認することができる。

本発明に用いられるベース顆粒の構造を特定するための測定方法を以下に例示する。

2種類の状態の異なるベース顆粒をセルに充填してFT-IR/PAS測定を行い、それを比較することによりベース顆粒の構造を特定することができる。つ



まり、1つはベース顆粒を目的の構造を保持した状態でFT-IR/PAS測定を行い、比較試料はメノウ乳鉢等で十分に粉砕して均一な状態にしたベース顆粒のFT-IR/PAS測定を行う。FT-IR/PASの測定は例えばBio-Rad Laboratories社製FTS-60A/896型赤外分光光度計を用い、PASセルとしてMTEC社製300型光音響検出器を使用して行う。測定条件は分解能 $8\text{ cm}^{-1}$ 、スキャン速度 $0.63\text{ cm/s}$ 、積算128回とする。この測定条件はベース顆粒の表面から約 $10\text{ }\mu\text{m}$ までの情報が含まれている。ベース顆粒のPASスペクトルにおいて、例えば、炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウム、ゼオライト、ポリアクリル酸ナトリウムの特性ピークをそれぞれ $1434\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ の縮重伸縮振動)、 $1149\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ の縮重伸縮振動)、 $1009\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Si-O-Si}$ の逆対称伸縮振動)、及び $1576\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2^-$ の逆対称伸縮振動)として、そのピークの面積強度を読み取る。ベース顆粒の構造を保持した状態で測定した場合と粉砕して均一な状態で測定した場合のそれぞれについて求めたゼオライトの特性ピークに対する炭酸ナトリウムや硫酸ナトリウム等の水溶性塩類の特性ピークの相対面積強度及びゼオライトの特性ピークに対する水溶性ポリマーの特性ピークの相対面積強度を比較することによってベース顆粒の構造上の特徴を特定することができる。具体的には、内部よりも表面近傍に水溶性ポリマー及び/又は水溶性塩類を多く含有すると共に表面近傍よりも内部に水不溶性無機物を多く含有するという偏在性を証明することが可能である。

ベース顆粒に関しては、成分の偏在性構造を保持した状態で測定した場合のゼオライトの特性ピークに対する相対面積強度は、粉砕して均一な状態として測定した場合のゼオライトの特性ピークに対する相対面積強度に対してその比を求めると、水溶性塩類に関しては1.1以上、好ましくは1.3以上であり、水溶性ポリマーについては1.3以上、好ましくは1.5以上である。これらの相対面積強度を有する場合に、偏在性構造を有すると言える。

即ち、表面近傍に炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム等の水溶性塩類及びポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性ポリマーの含有量が相対的に多く、より内部ではゼオライト等の水不溶性無機物の含有量が相対的に多い本発明のベース顆粒の構造上の特徴がFT-IR/PAS測定によって確認できる。

ベース顆粒をそのままの状態又は均一にすり潰した状態でFT-IR/PASを測定し、ゼオライトのピーク強度で規格化した結果を第1図に例示する。第1図から、ベース顆粒をそのままの状態で測定した場合のゼオライトに対する炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムの相対面積強度及びゼオライトに対するポリアクリル酸ナトリウムの相対面積強度が粉碎して均一な状態にして測定した場合の相対面積強度より高くなることがわかる。尚、第1図に例示したベース顆粒は、後述の実施例に示した本発明品のベース顆粒1を用いた。

ベース顆粒の構造解析法のその他の例として、エネルギー分散型X線分光法(EDS)や電子プローブ微小部分分析法(EPMA)を用いることができる。これらの解析方法は、試料面を電子線で走査することによって元素の2次元分布を解析することができる。

例えば、エネルギー分散型X線分析装置としては、日立製 S-4000形電界放射形走査電子顕微鏡等のSEMに付属したホリバ製作所製 EMAX 3770を用いることができる。ベース顆粒中に水溶性塩類及び水不溶性無機物及び水溶性ポリマーが含まれる場合には、ベース顆粒粒子を樹脂で包埋し、ミクロトームで切り出したベース顆粒粒子の切断面のC、O、Na、Al、Si、S等について測定した元素の分布状態は、粒子断面の外側にNa、Sが多く、中心部にAl、Siが多い元素分布となり、表面近傍に水溶性塩類を多く含有し、中心部に水不溶性無機物を多く含有するベース顆粒の構造を確認することができる。

第2図～第6図に本発明に用いられるベース顆粒のSEM像及びNa、Al、Si、SについてのEDS測定結果を例示する。尚、例示したベース顆粒は実施

例のベース顆粒 1 である。

第 3 図～第 6 図から明らかなように、ベース顆粒は、粒子表面近傍（粒子切断面においては外周付近）に水溶性塩類である炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの特徴的な構成元素である Na、S の分布が多く、粒子の中心部に水不溶性無機物であるゼオライトの特徴的な構成元素である Al、Si が多く分布していることがわかる。第 3 図～第 6 図において元素の分布の多い部分は明度が高い。

#### 4. 単核性洗剤粒子を含有する洗剤粒子群とベース顆粒

本発明の洗剤粒子群は高速溶解性の観点より単核性洗剤粒子を含有することが好ましい。「単核性洗剤粒子」とは、ベース顆粒に界面活性剤が担持された洗剤粒子であって、1 個の洗剤粒子の中に 1 個のベース顆粒を核として有する洗剤粒子をいう。

単核性を表現する因子として、式（2）で定義される粒子成長度を用いることができ、好ましくは 1.5 以下、さらに好ましくは 1.3 以下である。

粒子成長度 = （最終の洗剤粒子群の平均粒径） / （ベース顆粒群の平均粒径）・

・ ・ 式（2）

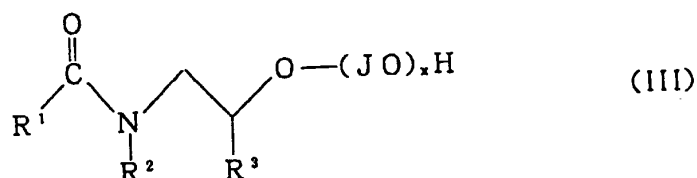
最終の洗剤粒子群とは、ベース顆粒群に界面活性剤を担持させた後の洗剤粒子群の平均粒径、又は該粒子群に表面改質処理を施した洗剤粒子群のことをいう。

本発明において、ベース顆粒に担持させる界面活性剤としては、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤の 1 種または組み合わせを挙げることが出来るが、好ましくは陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤である。

陰イオン性界面活性剤としては、炭素数 10～18 のアルコールの硫酸エステル塩、炭素数 8～20 のアルコールのアルコキシル化物の硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン

酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩又は脂肪酸塩が好ましい。本発明では特に、アルキル鎖の炭素数が10～14の、より好ましくは12～14の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩が好ましく、対イオンとしては、アルカリ金属類やアミン類が好ましく、特にナトリウム及び/又はカリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンが好ましい。

非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキル（炭素数8～20）エーテル、アルキルポリグリコシド、ポリオキシアルキレンアルキル（炭素数8～20）フェニルエーテル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸（炭素数8～22）エステル、ポリオキシアルキレングリコール脂肪酸（炭素数8～22）エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、や下記式(III)で表されるポリオキシアルキレンアルキロール（炭素数8～22）アミドが好ましい。



（式中、 $\text{R}^1$  は平均炭素数7～19の飽和または不飽和の炭化水素基を表し、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  はそれぞれ独立してHまたはメチル基を表し、JOはオキシエチレン基またはオキシプロピレン基またはそれらの混合物であるオキシアルキレン基を表し、 $x$ はオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、 $0.5 \leq x \leq 10$ である。）

特に、非イオン性界面活性剤としては、炭素数10～18のアルコールにエチ

レンオキシドやプロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを4～20モル付加した〔HLB値（グリフィン法で算出）が10.5～15.0、好ましくは11.0～14.5であるような〕ポリオキシアルキレンアルキルエーテルや前記式(III)で表されるポリオキシアルキレンアルキロールアミドの中で、 $R^1$ が平均炭素数11～13の飽和の炭化水素基、 $R^2$ 、 $R^3$ がH基、 $x$ が $1 \leq x \leq 5$ が好ましい。

本発明に用いられるベース顆粒群に担持させる界面活性剤の量は、洗浄力を発揮させる点から、ベース顆粒群100重量部に対して5～80重量部が好ましく、5～60重量部がより好ましく、10～60重量部がさらに好ましく、20～60重量部が特に好ましい。ここで、陰イオン性界面活性剤の担持量は1～60重量部が好ましく、1～50重量部がより好ましく、3～40重量部が特に好ましい。非イオン性界面活性剤の担持量は1～45重量部が好ましく、1～35重量部がより好ましく、4～25重量部が好ましい。陰イオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤は単独で用いることもできるが、好ましくは、混合して用いるのが良い。また、両性界面活性剤や陽イオン性界面活性剤を目的に合わせ併用することも出来る。ここでいう界面活性剤の担持量とは、後述する第5.1項の工程(a)でのスラリー調製時に界面活性剤が添加される場合、その界面活性剤の添加量を含まないものである。

本発明に用いられるベース顆粒群の好適な物性としては、以下の通りである。

#### 4.1 ベース顆粒群の物性

4.1.1 嵩密度：400～1000g/リットル、好ましくは500～800g/リットル。嵩密度は、JIS K 3362により規定された方法で測定する。この範囲において、洗剤粒子群の嵩密度が500g/リットル以上で良好な高速溶解性を有するものが得られる。

4. 1. 2 平均粒径：150～500  $\mu\text{m}$ 、好ましくは180～300  $\mu\text{m}$ 。  
平均粒径は、JIS Z 8801の標準篩（目開き2000～125  $\mu\text{m}$ ）を用いて5分間振動させた後、篩目のサイズによる重量分率からメジアン径を算出する。

4. 1. 3 粒子強度：50～2000  $\text{kg}/\text{cm}^2$  の範囲であり、好ましくは100～1500  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、特に好ましくは150～1000  $\text{kg}/\text{cm}^2$  である。この範囲において、ベース顆粒群が良好な崩壊性を呈し、良好な高速溶解性を有する洗剤粒子群が得られる。

粒子強度の測定法は、下記の通りである。

内径3 cm×高さ8 cmの円柱状の容器に、試料20 gを入れ、30回タッピング（筒井理化学器械（株）、TVP1型タッピング式密充填カサ密度測定器、タッピング条件：周期36回/分、60 mmの高さから自由落下）を行い、その時の試料高さ（初期試料高さ）を測定する。その後、加圧試験機にて容器内に保持した試料の上端面全体を10 mm/minの速度で加圧し、荷重－変位曲線の測定を行い、変位率が5 %以下での直線部における傾きに初期試料高さをかけ、加圧面積で除した値を粒子強度とする。

4. 1. 4 担持能：20 mL/100 g以上、好ましくは40 mL/100 g以上。この範囲において、ベース顆粒同士の凝集が抑制され、洗剤粒子群中の粒子の単核性を維持するのに好適である。

担持能の測定法は、下記の通りである。

内部に攪拌翼を備えた内径約5 cm×約15 cmの円筒型混合槽に試料100 gを入れ、350 rpmで攪拌しながら25℃で亜麻仁油を約10 mL/minの速度で投入する。攪拌動力が最も高くなった時の亜麻仁油の投入量を担持能と

する。

4. 1. 5 水分：水分が20重量%以下、好ましくは10重量%以下、特に好ましくは5重量%以下。この範囲において、良好な物性のベース顆粒群が得られる。

水分の測定法は、下記の通りである。

秤量皿に試料3gを入れ、電気乾燥器で105℃で2時間乾燥させる。乾燥後の試料を秤量する。乾燥前後の試料の重量から水分含量を算出し、百分率で表す。

#### 4. 2 単核性洗剤粒子を含有する洗剤粒子群の物性

##### 4. 2. 1 単核性

単核性は下記(a)法、(b)法、(c)法のうち少なくとも一つの方法により確認できる。

(a)法：洗剤粒子群の平均粒径付近から任意にサンプリングした洗剤粒子を切断し、洗剤粒子内におけるベース顆粒の有無及びその個数を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察することによって洗剤粒子の単核性を確認する方法。第7図に例示したSEM写真は、後述の実施例に記載した本発明のベース顆粒1を用いて調製した洗剤粒子の切断面について観察したSEM像である。第7図から明らかのように、本発明の洗剤粒子群に含有される洗剤粒子は、ベース顆粒を核としてなる単核性の洗剤粒子であることがわかる。

(b)法：洗剤粒子内のベース顆粒中の水溶性ポリマーを溶解しない有機溶媒(例えば、ベース顆粒中に、水溶性ポリマーとしてポリアクリル酸塩、界面活性剤として陰イオン性界面活性剤(LAS)や非イオン性界面活性剤が存在する場合、エタノールを好適に用いることができる)により、洗剤粒子中の有機溶媒可溶分を抽出し、その後の有機溶媒不溶分をSEM観察によって観察する方法。即ち

、1個の洗剤粒子を上記有機溶媒で処理して得た有機溶媒不溶分に1個のベース顆粒が存在する場合、単核性の洗剤粒子であることがわかる。

(c) 法：樹脂で包埋した洗剤粒子の切断面の2次元の元素分布をEDSやEPMAによって検出することによって洗剤粒子の単核性を確認する方法。

#### 4. 2. 2 高速溶解性

本発明の単核性洗剤粒子を含有する洗剤粒子群は高速溶解性を有する。本発明において、単核性洗剤粒子の高速溶解性は、60秒間溶解率又は30秒間溶解率で評価することができる。

本発明において洗剤粒子群の60秒間溶解率についての高速溶解性とは、以下の方法で算出される洗剤粒子群の溶解率が90%以上であることをいう。該溶解率としては94%以上が好ましく、97%以上がより好ましい。

前述の試験攪拌条件をより具体的に説明する。5℃に冷却した71.2mg CaCO<sub>3</sub>/リットルに相当する1リットルの硬水(Ca/Mgのモル比7/3)を1リットルビーカー(内径105mm、高さ150mmの円筒型、例えば岩城硝子社製1リットルガラスビーカー)の中に満たし、5℃の水温をウォーターバスにて一定に保った状態で、攪拌子(長さ35mm、直径8mm、例えば型式：ADVANTEC社製、テフロンSA(丸型細型))にて水深に対する渦巻きの深さが略1/3となる回転数(800rpm)で攪拌する。1.0000±0.0010gとなるように縮分・秤量した洗剤粒子群を攪拌下に水中に投入・分散させ攪拌を続ける。投入から60秒後にビーカー中の洗剤粒子群分散液を、重量既知のJIS Z 8801に規定の目開き74μmの標準篩(直径100mm)で濾過し、篩上に残留した含水状態の洗剤粒子群を篩と共に重量既知の開放容器に回収する。尚、濾過開始から篩を回収するまでの操作時間を10±2秒とする。回収した洗剤粒子群の溶残物を105℃に加熱した電気乾燥機にて1時間乾燥し、その後、シリカゲルを入れたデシケーター(25℃)内で30分間保持し



て冷却する。冷却後、乾燥した洗剤の溶残物と篩と回収容器の合計の重量を測定し、式(1)によって洗剤粒子群の溶解率(%)を算出する。

また、本発明において洗剤粒子群の30秒間溶解率についての高速溶解性とは、60秒間溶解率の算出方法において、投入から30秒後に洗剤粒子分散液の濾過を行った場合に算出される洗剤粒子群の溶解率が82%以上であることをいう。該溶解率としては85%以上が好ましく、90%以上がより好ましい。

洗剤の溶解速度が低下する低温水を用いた上記の評価法においても、本発明において、ベース顆粒を用いた単核性洗剤粒子を含有する洗剤粒子群は、前記の高い溶解率を示すものである。本発明の優れた溶解性は、洗浄成分をより速く洗濯浴中に溶出することによって洗浄力を向上させる効果を有するのみならず、全自動洗濯機に採用されている手洗いコース、弱撹拌コース、スピード洗濯等の低機械力や短時間の洗濯においても洗剤の溶け残りが発生しない品質上の大きなメリットを持つ。

本発明において得られる単核性洗剤粒子を含有する洗剤粒子群の好適な物性としては、以下の通りである。

4. 2. 3 嵩密度: 500g/リットル以上であり、500~1000g/リットルが好ましく、600~1000g/リットルが更に好ましく、650~850g/リットルが特に好ましい。嵩密度は、JIS K 3362により規定された方法で測定する。

4. 2. 4 平均粒径: 150~500 $\mu$ mであり、180~300 $\mu$ mが好ましい。平均粒径は、JIS Z 8801の標準篩(目開き2000~125 $\mu$ m)を用いて5分間振動させた後、篩目のサイズによる重量分率からメジアン径を算出する。

4. 2. 5 流動性：流動時間として10秒以下が好ましく、8秒以下がより好ましい。流動時間は、JIS K 3362により規定された嵩密度測定用のホッパーから、100mLの粉末が流出するのに要する時間とする。

4. 2. 6 ケーキング性：篩通過率として90%以上が好ましく、95%以上がより好ましい。

ケーキング性の試験法は、下記の通りである。濾紙（ADVANTEC社製 No. 2）で長さ10.2cm×幅6.2cm×高さ4cmの天部のない箱を作り、四隅をステーブラーでとめた。この箱に試料50gを入れ、その上にアクリル樹脂板と鉛板（または鉄板）の合計重量15g+250gをのせた。これを温度30℃、湿度80%の恒温恒湿器中に放置し、7日後又は1カ月後にケーキング状態について判定を行った。判定は、以下のようにして通過率を求めることによって行った。

#### <通過率>

試験後の試料を篩（JIS Z 8801規定の目開き4760μm）上に静かにあけ、通過した粉末の重量を計り、試験後の試料に対する通過率を求める。

$$\text{通過率 (\%)} = [\text{通過した粉末の重量 (g)} / \text{試料全体の重量 (g)}] \times 100$$

4. 2. 7 シミ出し性：以下に示す評価で2ランク以上が好ましく、1ランクがより好ましい。

シミ出し性の試験法は、ケーキング試験を行った濾紙の底部（粉体と接していない面）での界面活性剤のシミ出し状態を目視で評価して行った。シミ出しの評価は、底部の濡れ面積で判定し、1～5ランクとする。尚、各ランクの状態は、

下記の通りである。

- ランク 1 : 濡れていない。                      2 : 1 / 4 程度の面が濡れている。  
3 : 1 / 2 程度の面が濡れている。 4 : 3 / 4 程度の面が濡れている。  
5 : 全面が濡れている。

## 5. 洗剤粒子群の製法

本発明の洗剤粒子群は、以下に記す工程 (a) ~ 工程 (c) を含む工程により製造することができる。

工程 (a) : 水不溶性無機物、水溶性ポリマー及び水溶性塩類を含有するスラリーであって、該水溶性ポリマー及び該水溶性塩類である水溶性成分の 60 重量 % 以上が溶解したスラリーを調製する工程。

工程 (b) : 工程 (a) で得られたスラリーを噴霧乾燥してベース顆粒群を調製する工程。

工程 (c) : 工程 (b) で得られたベース顆粒群に界面活性剤を添加して担持させる工程。

更に、得られる洗剤粒子群の物性・品質をより向上させるために、工程 (c) の後に表面改質する工程をさらに加えることが好ましい。以下に (a) ~ (c) の各工程及び表面改質工程の好ましい態様について記す。

### 5. 1 工程 (a) (スラリーの調製工程)

工程 (a) はベース顆粒群を調製するためのスラリーを調製する工程である。本発明に用いられるスラリーは、ポンプでの送液が可能で非硬化性スラリーであればよい。また、成分の添加方法、順序についても状況に応じて適宜可変である。スラリー中の水不溶性成分 (A) は 6 ~ 63 重量 %、スラリー中の水溶性成分 (B、C) は 2.1 ~ 56 重量 % が好ましい。

工程 (b) で得られるベース顆粒群のベース顆粒が本発明の構造、即ち、その

内部よりも表面近傍に水溶性成分（B、C）が多く存在し、その表面近傍よりも内部に水不溶性成分（A）が多く存在する構造（成分の偏在性構造）を有するためには、工程（b）において水溶性成分（B、C）が、水分の蒸発に伴って粒子表面に移動する必要がある。そのためには、該スラリー中での水溶性成分（B、C）の溶解率が重要な因子になる。即ち、水溶性成分（B、C）が少なくとも60重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは85重量%以上、更に好ましくは90重量%以上が溶解したスラリーを調製することが必要であり、そのために必要なスラリー中の水分量は一般に好ましくは30～70重量%、より好ましくは35～60重量%、最も好ましくは40～55重量%が最も好ましい。水分が少ないと、水溶性成分（B、C）が十分に溶解していないために、ベース顆粒の表面近傍に存在する水溶性成分（B、C）の割合が減少する。また、水分が多過ぎると工程（b）で蒸発させる水分量が多くなるため生産性が低下する。

スラリー中の水溶性成分（水溶性ポリマー及び水溶性塩類）の溶解率の測定法は下記の通りである。スラリーを減圧濾過し、濾液中の水分濃度（P%）を測定する。スラリー水分を（Q%）とし、スラリー中の水溶性成分の濃度を（R%）とする。式（3）によって水溶性成分の溶解率が算出される。但し、算出される上記溶解率が100%を超える場合は、溶解率は100%とする。

$$\text{溶解率 (\%)} = \frac{Q(100 - P)}{P} \times \frac{1}{R} \times 100 \quad (3)$$

また、スラリーの温度は通常、好ましくは30～80℃であり、さらに好ましくは40～70℃である。スラリーの温度がこの範囲であれば、水溶性成分（B

、C)の溶解性及びポンプでの送液の点で好ましい。

スラリーを形成する方法としては、例えば、最初に水の全て又は殆ど全てを混合槽に加え、好ましくは水温が操作温度にほぼ到達した後に、他の成分を逐次又は同時に添加する。通常の添加順序としては、最初に界面活性剤、ポリアクリル酸塩等の液状成分を添加し、その後に、ソーダ灰等の水溶性の粉体原料を添加する。また、染料等の少量の補助成分も添加する。最後にゼオライト等の水不溶性成分を添加する。その際に、混合効率を向上させる目的で、水不溶性成分を2回以上に分割して添加しても構わない。また、粉体原料を予め混合した後にこれらを水性媒体中に添加しても構わない。また、全成分添加後に、粘度やスラリー水分を調整するために水を添加しても構わない。スラリー中に全成分を添加した後に、好ましくは10分以上、さらに好ましくは30分以上混合して均質なスラリーを得る。

## 5. 2 工程(b) (ベース顆粒群の調製工程)

工程(b)は工程(a)にて得られたスラリーを乾燥してベース顆粒群を調製する工程である。スラリーの乾燥方法としては、ベース顆粒が本発明で特徴とする所望の気泡を放出し得る気孔を有するため、及び成分の偏在性構造をとるためには、スラリーを瞬間乾燥することが好ましく、粒子形状が実質的に球状となる噴霧乾燥が特に好ましい。噴霧乾燥塔としては向流塔、並流塔の何れの形態でも構わないが、熱効率や、ベース顆粒群の粒子強度が向上することから向流塔がより好ましい。スラリーの微粒化装置としては圧力噴霧ノズル、2流体噴霧ノズル、回転円盤式のいずれの形態でも構わないが、ベース顆粒群の平均粒径が150～500 $\mu\text{m}$ 、好ましくは180～300 $\mu\text{m}$ であることから、圧力噴霧ノズルが特に好ましい。

乾燥塔に供給される高温ガスの温度としては通常、好ましくは150～300℃、より好ましくは170～250℃である。この範囲より高いと、連続運転を

行った場合に噴霧乾燥塔内に付着した固形物中の有機物が燃焼を起こし、トラブルの原因となり得る。また、乾燥塔より排出されるガスの温度は通常、好ましくは $70\sim 125^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $80\sim 115^{\circ}\text{C}$ である。この範囲より高いと、乾燥塔の熱効率が低下する。

### 5. 3 工程(c) (界面活性剤の担持工程)

工程(c)は工程(b)で得られたベース顆粒群に界面活性剤を担持させる工程である。ベース顆粒群への界面活性剤の担持方法は、例えば、回分式や連続式の公知の混合機を用いて行うことができる。また、本発明を回分式で行う場合は、ベース顆粒群と界面活性剤の混合機への仕込み方法は、例えば以下のような種々の方法をとることができる。尚、(1)～(3)の方法は、混合機を運転させながら行う。

(1) 混合機に先ずベース顆粒群を仕込んだ後、界面活性剤を添加する。(2) 混合機にベース顆粒群と、界面活性剤を少量ずつ仕込む。(3) ベース顆粒群の一部を混合機に仕込んだ後、残りのベース顆粒群と界面活性剤とを少量ずつ仕込む。

これらの方法の中で、特に上記(1)が好ましい。また、界面活性剤は液体状態で添加することが好ましく、さらに液体状態の界面活性剤を噴霧して供給することが好ましい。

界面活性剤の中で、実用上の温度範囲内において昇温しても固体あるいはペースト状で存在するものについては、これらを予め粘性の低い例えば非イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤水溶液又は水中に分散又は溶解させて界面活性剤の混合液又は水溶液を調製し、該混合液又は水溶液の形態でベース顆粒群に添加することができる。この方法により、固体あるいはペースト状で存在する界面活性剤をも容易にベース顆粒群に添加することができ、更に単核性洗剤粒子を含有する洗剤粒子群の製造に有利である。粘性の低い界面活性剤又は水と固体ある

いはペースト状の界面活性剤の混合比率は、得られる混合液又は水溶液が噴霧可能である粘度範囲であれば好ましく、例えばポリオキシエチレンドデシルエーテルとドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムであれば、両者の比を1:1.4以下の範囲で調整することで、容易に噴霧可能な界面活性剤混合液を得ることができる。

上記混合液の製法は、例えば、粘性の低い界面活性剤又は水に固体あるいはペースト状の界面活性剤を投入して混合する方法や、粘性の低い界面活性剤中又は水中で界面活性剤の酸前駆体をアルカリ剤（例えば苛性ソーダ水溶液や苛性カリ水溶液）で中和することにより界面活性剤混合液を調製してもよい。

また、この工程において、界面活性剤の添加前、界面活性剤の添加と同時に、界面活性剤の添加途中、または界面活性剤添加後に陰イオン性界面活性剤の酸前駆体を添加することも可能である。陰イオン性界面活性剤の酸前駆体を添加することで、界面活性剤の高配合化、ベース顆粒群の吸油能コントロール及び洗剤粒子群の非イオン性界面活性剤のシミ出し抑制、流動性等の物性・品質の向上が可能となる。

本発明で用いることのできる陰イオン性界面活性剤の酸前駆体としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキル又はアルケニルエーテル硫酸、アルキル又はアルケニル硫酸、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸、 $\alpha$ -スルホン化脂肪酸、アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸、脂肪酸等が挙げられる。特に脂肪酸を界面活性剤の添加後に添加することが洗剤粒子群の流動性向上の観点より好ましい。

陰イオン性界面活性剤の酸前駆体の使用量としては、ベース顆粒群100重量部に対して0.5～30重量部が好ましく、1～20重量部がさらに好ましい。陰イオン性界面活性剤の酸前駆体の使用量は、この範囲において、洗剤粒子群中の粒子の単核性が維持される傾向にあり、従って良好な高速溶解性を呈する。また、陰イオン性界面活性剤の酸前駆体の添加方法としては、常温で液体のものは噴

霧して供給することが好ましく、常温で固体のものは粉末として添加してもよく、溶融させた後噴霧して供給してもよい。ただし、粉末で添加する場合は、粉末が溶融する温度まで混合機中の洗剤粒子群の温度を昇温するのが好ましい。

工程(c)で好ましく用いられる装置としては、公知の混合機を用いることができる。例えばヘンシェルミキサー(三井三池化工機(株)製)、ハイスピードミキサー(深江工業(株)製)、バーチカルグラニューター((株)パウレック製)、レディゲミキサー(松坂技研(株)製)、プロシエミキサー(太平洋機工(株)製)、ナウターミキサー(ホソカワミクロン(株)製)等がある。

好ましい混合機としては、単核性洗剤粒子を多く含有する洗剤粒子群を製造する観点からベース顆粒に強い剪断力がかかりにくい(ベース顆粒を崩壊させにくい)装置であり、界面活性剤の分散効率の観点から混合効率のよい装置が好ましい。上記の混合機の中で特に好ましくは、横型の混合槽で円筒の中心に攪拌軸を有し、この軸に攪拌羽根を取り付けて粉末の混合を行う形式のミキサー(横型混合機)でレディゲミキサー、プロシエミキサー等がある。

また、上記の混合機の連続型の装置を用いてベース顆粒群に界面活性剤を担持させてもよい。また、上記以外の混合機の連続型の装置として、例えばフレキシックス型((株)パウレック製)、タービュライザー(ホソカワミクロン(株)製)等がある。

また、この工程において、非イオン性界面活性剤が使用される場合、この界面活性剤の融点上昇剤となる融点45~100℃、分子量1000~30000の水溶性非イオン性有機化合物(以下、融点上昇剤という)又はこの水溶液を界面活性剤の添加前、界面活性剤の添加と同時に、界面活性剤の添加途中、または界面活性剤添加後、あるいは界面活性剤に予め混合して添加することも可能である。融点上昇剤を添加することで、ケーキング性、洗剤粒子群中の界面活性剤のシミ出し性を抑制することができる。本発明で用いることのできる融点上昇剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシ



エチレンアルキルエーテル、ブルロニック型非イオン性界面活性剤等が挙げられる。

融点上昇剤の使用量は、ベース顆粒群100重量部に対して0.5～5重量部が好ましく、0.5～3重量部が好ましい。この範囲が、洗剤粒子群に含有される洗剤粒子の単核性の維持、高速溶解性、及びシミ出し性やケーキング性の抑制の点から好ましい。融点上昇剤の添加方法として、予め界面活性剤と任意の方法で混合して添加すること、または界面活性剤の添加後に融点上昇剤を添加することが洗剤粒子群のシミ出し性やケーキング性の抑制に有利である。

混合機内の温度は、界面活性剤の融点以上に昇温して混合を行えば、より好ましい。ここで、昇温させる温度としては、界面活性剤の担持を促進させるために添加する界面活性剤の融点より高ければよいが、実用的な範囲を挙げると融点を越えて融点より50℃高い温度までが好ましく、融点より10℃～30℃高い温度がより好ましい。また、この工程で陰イオン性界面活性剤の酸前駆体を添加する場合は、当該陰イオン性界面活性剤の酸前駆体が反応できる温度に昇温して混合を行えばより好ましい。

好適な洗剤粒子群を得るための回分式の混合時間、及び連続式の混合における平均滞留時間は、1～20分間が好ましく、2～10分間が更に好ましい。

また、界面活性剤の水溶液や水溶性非イオン性有機化合物水溶液を添加した場合には余剰の水分を混合中及び／又は混合後に乾燥する工程を有してもよい。

界面活性剤の添加前、界面活性剤の添加と同時、界面活性剤の添加途中、または界面活性剤添加後に粉末の界面活性剤及び／又は粉末ビルダーを添加することも可能である。粉末ビルダーを添加することで、洗剤粒子群の粒子径をコントロールすることができ、また洗浄力の向上を図ることができる。特に陰イオン性界面活性剤の酸前駆体を添加する場合は該酸前駆体を添加する前にアルカリ性を呈する粉末ビルダーを添加することが中和反応を促進する観点から有効である。尚、ここで言う粉末ビルダーとは、界面活性剤以外の粉末の洗浄力強化剤を意味し

、具体的には、ゼオライト、クエン酸塩等の金属イオン封鎖能を示す基剤や、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ能を示す基剤、結晶性珪酸塩等の金属イオン封鎖能・アルカリ能いずれも有する基剤、その他硫酸ナトリウム等のイオン強度を高める基剤等を指す。

また、特開平5-279013号公報第3欄第17行～第6欄第24行（特に、500～1000℃で焼成して結晶化させたものが好ましい。）、特開平7-89712号公報第2欄第45行～第9欄第34行、特開昭60-227895号公報第2頁右下欄第18行～第4頁右上欄第3行（特に第2表の珪酸塩が好ましい。）に記載の結晶性珪酸塩を粉末ビルダーとして用いることができる。ここで、アルカリ金属珪酸塩の $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ （但しMはアルカリ金属を表す。）が0.5～3.2好ましくは1.5～2.6のものが好適に用いられる。

当該粉末ビルダーの使用量としては、ベース顆粒群100重量部に対して0.5～1.2重量部が好ましく、1～6重量部がさらに好ましい。当該洗剤用粉末ビルダーの使用量はこの範囲において、洗剤粒子群に含有される洗剤粒子の単核性を維持し、良好な高速溶解性を得られ、また、粒子径のコントロールも好適である。

#### 5. 4 表面改質工程

本発明においては、工程(c)により界面活性剤を担持させた洗剤粒子群の粒子表面を改質するために、添加時の形態として以下の(1)微粉体、(2)液状物のような種々の表面被覆剤を添加する表面改質工程を一工程あるいは二工程重複して行ってもよい。

本発明の洗剤粒子群の粒子表面を被覆すると、洗剤粒子群の流動性と非ケーキング性が向上する傾向があるため、表面改質工程は好ましい。表面改質工程で用いられる装置は特に限定されず、公知の混合機を用いることができるが、前述の工程(c)で例示した混合機が好ましい。以下に表面被覆剤についてそれぞれ説

明する。

### (1) 微粉体

一次粒子の平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。平均粒径がこの範囲において、洗剤粒子群の粒子表面の被覆率が向上し、洗剤粒子群の流動性と耐ケーキング性の向上の観点から好適である。当該微粉体の平均粒径は、光散乱を利用した方法、例えばパーティクルアナライザー（堀場製作所（株）製）、または顕微鏡観察による測定等で測定される。また、該微粉体が高いイオン交換能や高いアルカリ能を有していることが洗浄面から好ましい。

該微粉体としては、アルミノ珪酸塩が望ましく、結晶性、非晶質の何れでも構わない。アルミノ珪酸塩以外では、硫酸ナトリウム、珪酸カルシウム、二酸化珪素、ベントナイト、タルク、クレイ、非晶質シリカ誘導体、結晶性シリケート化合物等のシリケート化合物のような微粉体も好ましい。また、一次粒子が $0.1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の金属石鹼、粉末の界面活性剤（例えばアルキル硫酸塩等）や水溶性有機塩も同様に用いることができる。結晶性シリケート化合物を用いる場合、吸湿や吸炭酸ガスによる結晶性シリケートの凝集等による劣化を防ぐ目的から、結晶性シリケート化合物以外の微粉体と混合して用いることが好ましい。

微粉体の使用量としては、洗剤粒子群 $100$ 重量部に対して $0.5\sim 40$ 重量部が好ましく、 $1\sim 30$ 重量部がより好ましく、 $2\sim 20$ 重量部が特に好ましい。当該微粉体の使用量は、この範囲において、流動性が向上し、消費者に良好な使用感を与える。

### (2) 液状物

液状物としては、水溶性ポリマーや脂肪酸等が挙げられ、水溶液や熔融状態で添加することができる。

### (2-1) 水溶性ポリマー

水溶性ポリマーとしては、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸ソーダ、アクリル酸とマレイン酸のコポリマー又はその塩等のポリカルボン酸塩等が挙げられる。当該水溶性ポリマーの使用量としては、洗剤粒子群100重量部に対して0.5～10重量部が好ましく、1～8重量部がより好ましく、2～6重量部が特に好ましい。当該水溶性ポリマーの使用量は、この範囲において、洗剤粒子群に含有される洗剤粒子の単核性を維持し、良好な高速溶解性を得られつつ、良好な流動性、耐ケーキング性を示す粉体を得ることができる。

### (2-2) 脂肪酸

脂肪酸としては、例えば、炭素数10～22の脂肪酸等が挙げられる。当該脂肪酸の使用量としては、単核性洗剤粒子を含有する洗剤粒子群100重量部に対して0.5～5重量部が好ましく、0.5～3重量部が特に好ましい。常温で固体のものの場合は、流動性を示す温度まで加温した後に、噴霧して供給することが好ましい。

## 6. 多核性洗剤粒子を含有する洗剤粒子群

本発明の洗剤粒子群は多核性洗剤粒子を含有することができる。多核性洗剤粒子は、前述の第4項の単核性洗剤粒子を構成するベース顆粒を凝集させたものでも、又は水溶性塩類、例えば炭酸ナトリウム等を核として凝集させて構成したものでも良く、所定の大きさの気泡が発生し得るものが好ましい。特に、上述の単核性洗剤粒子を構成するベース顆粒を用いることにより、ベース顆粒の偏在性も寄与し、高速溶解性がさらに向上される。そのため、そのベース顆粒は上述の単核性洗剤粒子におけるベース顆粒を用いることができ、ベース顆粒に担持し得る界面活性剤も上述の単核性洗剤粒子における界面活性剤を用いることができる。また、界面活性剤の量を増やすことにより、多核性洗剤粒子を容易に形成するこ

とができる。なお、重曹や過炭酸塩等の発泡剤を用い、ベース顆粒間の溶解促進を助長させても良い。

#### 7. 多核性洗剤粒子を含有する洗剤粒子群の物性

本発明の洗剤粒子群は高速溶解性を有する。本発明で定義する洗剤粒子群の高速溶解性とは、前述の第4. 2. 2項の方法で確認される。また、本発明の洗剤粒子群は、単核性洗剤粒子を含有する洗剤粒子群と同様の高い溶解率を示し、従来の洗剤の溶解性より高速溶解性を有する。

また、嵩密度、平均粒径、流動性、ケーキング性及びシミ出し性については、第4. 2. 3～4. 2. 7項における単核性洗剤粒子を含有する洗剤粒子群の場合と同様の物性を示すことが好ましい。

#### 8. 洗剤組成物

本発明の洗剤組成物は、(a)：単核性洗剤粒子を含有する洗剤粒子群及び／又は多核性洗剤粒子を含有する洗剤粒子群、並びに(b)：前記(a)成分以外に別途添加された洗剤成分（例えば、蛍光染料、酵素、香料、消泡剤、漂白剤、漂白活性化剤等）を含有する。

この場合において、洗剤組成物は単核性洗剤粒子及び／又は本発明の多核性洗剤粒子を含有する洗剤粒子群を洗剤組成物中に好ましくは50重量％以上、さらに好ましくは60重量％以上、より好ましくは80重量％以上含有する。これにより高速溶解性を有する洗剤組成物を提供することができる。

かかる洗剤組成物においては、洗剤組成物が水に溶解する過程において、洗剤組成物を構成する粒子の粒子径の1/10以上の径の気泡を該粒子の内部から放出して溶解する、洗剤組成物を構成する粒子が、全ての洗剤組成物を構成する粒子中に好ましくは30重量％以上、より好ましくは50重量％以上を、さらに好ましくは80重量％以上を占める。

本発明の洗剤組成物は高速溶解性を有するが、その高速溶解性は、前述の第 4 項、2 項に記載した方法（この場合において「洗剤粒子群」を「洗剤組成物」と読み替える）により確認することができる。

## 実施例

### ベース顆粒の調製

下記の手順にてベース顆粒群 1 を作製した。

水 4 6 5 k g を攪拌翼を有した 1 m<sup>3</sup> の混合槽に加え、水温が 5 5 °C に達した後に、5 0 重量% のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液 4 8 k g 、4 0 重量% のポリアクリル酸ナトリウム水溶液 1 3 5 k g を添加した。1 5 分間攪拌した後に、炭酸ナトリウム 1 2 0 k g 、硫酸ナトリウム 6 0 k g 、亜硫酸ナトリウム 9 k g 、染料 3 k g を添加した。更に 1 5 分間攪拌した後に、ゼオライト 3 0 0 k g を添加し、3 0 分間攪拌して均質なスラリーを得た。このスラリーの最終温度は 5 8 °C であった。また、このスラリー中の水分は 5 0 重量% であり、水溶性成分（ポリアクリル酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム）の溶解率は 1 0 0 % であった。

このスラリーを噴霧乾燥塔の塔頂付近に設置した圧力噴霧ノズルから噴霧圧力 2 5 k g / c m<sup>2</sup> で噴霧を行った。噴霧乾燥塔に供給する高温ガスは塔下部より温度が 2 2 5 °C で供給され、塔頂より 1 0 5 °C で排出された。得られたベース顆粒群 1 の組成及び物性を表 1 に示す。又、ベース顆粒群 1 について、粒子径及び粒子内部の気孔径を測定した際の切断面の SEM 像の一例を第 8 図に示す。尚、ベース顆粒群 1 に関しては、気孔径が粒子径の 1 / 1 0 ~ 4 / 5 である気孔が 8 8 % の粒子において確認された（尚、上記 8 8 % の粒子における気孔径 / 粒子径の平均値は 3 . 1 / 5 であった。）。

表 1

ベース顆粒群			1	2	3	4
ベース顆粒群組成(重量%)	成分A	ゼオライト <sup>*1</sup>	50	50	67	40
	成分B	ポリアクリル酸ナトリウム <sup>*2</sup>	9	9	9	15
	成分C	炭酸ナトリウム <sup>*3</sup>	20	20	17	28
		硫酸ナトリウム	10	10		10
		亜硫酸ナトリウム	1.5	1	1	1
	その他	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム <sup>*4</sup>	4	4		
		補助成分(染料等) <sup>*5</sup>	0.5	1	1	1
		水	5	5	5	5
スラリー形成	水性スラリー水分(重量%)		50	42	38	54
	水溶性成分溶解率(重量%)		100	90	100	100
噴霧乾燥	供給ガス温度(°C)		225	227	234	228
	排出ガス温度(°C)		105	106	109	108
	噴霧圧力(kg/cm <sup>2</sup> )		25	25	25	25
ベース顆粒群物性	高密度(g/リットル)		620	640	720	610
	平均粒径(μm)		225	235	250	215
	粒子強度(kg/cm <sup>2</sup> )		250	320	370	230
	担持能(ml/100g)		52	48	44	65
	水分量(重量%)		5	3.2	3.4	3.0

\*1): ゼオライト4A型、平均粒径3.5μm(東ソー(株)製)

\*2): 平均分子量10000

\*3): デンス灰(セントラル硝子(株)製)

\*4): ネオベレックスF65(花王(株)製)

\*5): 蛍光染料チノパールCBS-X(チバガイギー社製)

同様の手法を用いてベース顆粒群2～4を作製した。各ベース顆粒群の組成及び物性を表1に示す。又、ベース顆粒群2～4それぞれについて粒子径及び粒子内部の気孔径を測定した際の切断面のSEM像の一例を第9図～第11図に示す。ベース顆粒群2に関しては、気孔径が粒子径の $1/10 \sim 4/5$ である気孔が85%の粒子において確認された（尚、上記85%の粒子における気孔径／粒子径の平均値は $2.2/5$ であった。）。ベース顆粒群3に関しては、気孔径が粒子径の $1/10 \sim 4/5$ である気孔が91%の粒子において確認された（尚、上記91%の粒子における気孔径／粒子径の平均値は $1.3/5$ であった。）。ベース顆粒群4に関しては、気孔径が粒子径の $1/10 \sim 4/5$ である気孔が72%の粒子において確認された（尚、上記72%の粒子における気孔径／粒子径の平均値は $3.4/5$ であった。）。

また、これらのベース顆粒群をFT-IR/PAS、SEM観察、EDSにて解析したところ、粒子内側にゼオライトの比率が高く、水溶性ポリマー及び水溶性塩類は粒子表面近くに多く存在した被覆型の粒子構造を有していることが確認された。

#### 実施例1

ベース顆粒群1に表2に記載の比率にて界面活性剤を添加して担持させることにより、本発明の洗剤粒子群を得た。表2記載の非イオン性界面活性剤23重量部を50℃になるように加熱した。次に、レディデミキサー（松坂技研（株）製、容量20L、ジャケット付）に上記ベース顆粒群100重量部を投入し、主軸（150rpm）とチョッパー（4000rpm）の攪拌を開始した。尚、ジャケットに60℃の温水を10L/分で流した。そこに、上記非イオン性界面活性剤を2分間で投入し、その後4分間攪拌を行い排出した。

得られた洗剤粒子群の物性を表2に示す。



表 2

			実 施 例					
			1	2	3	4	5	6
組成	ベース顆粒群 1		100	100	100	100	100	100 **
	非イオン性界面活性剤	ポリオキシエチレン 7βキルエーテル **1	23	21	15	15	20	15
	陰イオン性界面活性剤	LAS-Na **2			15			15
	陰イオン性界面活性剤 の酸前駆体	LAS-酸型 **3				15		
		ルミチン 酸 **4					3	
	非イオン性界面活性剤 の融点上昇剤	ポリエチレン グリコール **5		2	1	1		1
	7β加性シリカ	珪灰 (平均粒径 10 μm に粉砕)					3	
	表面被覆剤 (微粉体)	結晶性7βメチル珪酸塩 **6		10	10	10	8	10
		非晶質7βメチル珪酸塩 **7				5		
	平均粒径 [μm]		230	235	240	240	270	260
物性	粒子成長度		1.02	1.04	1.07	1.07	1.20	1.16
	高密度 [g/リットル]		620	640	650	660	680	650
	60秒間溶解率 [%]		99	99	98	97	97	95
	30秒間溶解率 [%]		96	96	94	93	90	92
	切断面のSEM観察		単核性					多核性

- \*1: エマルゲン 108 KM、エチレンオキサイド平均付加モル数=8.5 (花王 (株) 製)  
 \*2: ネオベレックス F65 (ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム) (花王 (株) 製)  
 \*3: ネオベレックス FS (ドデシルベンゼンスルホン酸) (花王 (株) 製)  
 \*4: ルナック P-95 (花王 (株) 製)  
 \*5: K-PEG6000 平均分子量 8500 (花王 (株) 製)  
 \*6: ゼオライト 4A 型、平均粒径 3.5 μm (東ソー (株) 製)  
 \*7: 特開平 9-132794 号の調製例 2 に記載のもの、平均粒径 8 μm  
 \*8: 125 μm と 180 μm の篩間に分級した粒子群

配合量は重量部を示す。

洗剤粒子群の中空性を測定した結果、86%の粒子において気孔径が粒子径の $1/10 \sim 4/5$ である気孔が存在した。

更に洗剤粒子群の溶解挙動をデジタルマイクロスコープで観察した結果、87%の粒子から粒子径の $1/10$ 以上の径の気泡が放出されたことが確認された（尚、上記87%の粒子から放出された気孔径／粒子径の平均値は $3.0/5$ であった。）。更にこの洗剤粒子群の表面に10重量部の結晶性アルミノ珪酸塩で表面被覆を行った。得られた洗剤粒子群の物性は、溶解性を保持し、流動性が改善された。

## 実施例 2

ベース顆粒群1に予め表2記載のポリエチレングリコールを混合した非イオン性界面活性剤溶液を添加して本発明の洗剤粒子群を得た。

表2記載の非イオン性界面活性剤21重量部とポリエチレングリコール2重量部を70℃になるように加熱混合し、混合液を作製した。次に、実施例1と同じミキサーに上記ベース顆粒群100重量部を投入し、主軸（150rpm）とチョッパー（4000rpm）の攪拌を開始した。尚、ジャケットに75℃の温水を10L/分で流した。そこに、上記混合液を2分間で投入し、その後4分間攪拌を行った。更に、この洗剤粒子群の粒子表面に10重量部の結晶性アルミノ珪酸塩で表面被覆を行った。

得られた洗剤粒子群の物性を表2に示す。

洗剤粒子群の中空性を測定した結果、87%の粒子において気孔径が粒子径の $1/10 \sim 4/5$ である気孔が存在した。洗剤粒子群について粒子径及び粒子内部の気孔径を測定した際の切断面のSEM像の一例を第12図に示す。

尚、洗剤粒子群の溶解挙動を実施例1と同様に観察した結果、89%の粒子から粒子径の $1/10$ 以上の径の気泡が放出されることが確認された（尚、上記89%の粒子から放出された気孔径／粒子径の平均値は $2.8/5$ であった。）。

また、ポリエチレングリコールを配合したことで、洗剤粒子群の耐ケーキング性が更に向上し、ノニオン活性剤のシミ出しが更に抑制された。

### 実施例 3

ベース顆粒群 1 に表 2 記載の比率にて界面活性剤等を添加することにより、本発明の洗剤粒子群を得た。

表 2 記載の非イオン性界面活性剤 1.5 重量部と陰イオン性界面活性剤 1.5 重量部とポリエチレングリコール 1 重量部を 70℃になるように加熱混合し、混合液を作製した。以下、上記混合液を 3 分間で投入し、その後 5 分間攪拌を行なうこと以外は実施例 2 と同様の操作により洗剤粒子群を得た。

得られた洗剤粒子群の物性を表 2 に示す。

洗剤粒子群の中空性を測定した結果、90%の粒子において気孔径が粒子径の  $1/10 \sim 4/5$  である気孔が存在した。

更に、洗剤粒子群の溶解挙動を実施例 1 と同様に観察した結果、88%の粒子から粒子径の  $1/10$  以上の径の気泡が放出されることが確認された（上記 88%の粒子から放出された気泡径/粒子径の平均値は  $2.7/5$  であった。）。

### 実施例 4

陰イオン性界面活性剤の添加方法として、陰イオン性界面活性剤の酸前駆体を用い、該酸前駆体と混合せず非イオン性界面活性剤を混合機に投入した後、陰イオン性界面活性剤の酸前駆体（ドデシルベンゼンスルホン酸）を混合機に投入することにより本発明の洗剤粒子群を得た。ベース顆粒群はベース顆粒群 1 を用いた。

表 3 記載の非イオン性界面活性剤 1.5 重量部とポリエチレングリコール 1 重量部を 70℃になるように加熱混合し、混合液を作製した。次に、実施例 1 と同じミキサーに上記ベース顆粒群 100 重量部を投入し、主軸（150rpm）とチ

ヨッパー（4000rpm）の攪拌を開始した。尚、ジャケットに75℃の温水を10L/分で流した。そこに、上記混合液を2分間で投入し、その後3分間攪拌を行った。次に45℃に加熱した陰イオン性界面活性剤の酸前駆体15重量部を2分間で投入し、その後4分間攪拌を行った。更に、この洗剤粒子群の粒子表面に5重量部の非晶質アルミノ珪酸塩で表面被覆を行った。

得られた洗剤粒子群の物性を表2に示す。

洗剤粒子群の中空性を測定した結果、85%の粒子において気孔径が粒子径の1/10～4/5である気孔が存在した。

更に、洗剤粒子群の溶解挙動を実施例1と同様に観察した結果、86%の粒子から粒子径の1/10以上の径の気泡が放出されることが確認された（上記86%の粒子から放出された気孔径/粒子径の平均値は2.8/5であった。）。

#### 実施例5

ベース顆粒群1に表2記載の比率にて界面活性剤等を添加することにより、本発明の洗剤粒子群を得た。

表2記載の非イオン性界面活性剤20重量部を50℃になるように加熱した。次に、実施例1と同じミキサーに上記ベース顆粒群100重量部を投入し、主軸（150rpm）とチョッパー（4000rpm）の攪拌を開始した。尚、ジャケットに75℃の温水を10L/分で流した。そこに、上記非イオン性界面活性剤を2分間で投入し、その後4分間攪拌を行った。次に表2記載のアルカリ性ビルダーを3重量部投入し、1分間攪拌を行った。その後、表2記載の陰イオン性界面活性剤の酸前駆体の溶融物（80℃）を投入し2分間攪拌を行い排出した。更に、この洗剤粒子群の表面に8重量部の結晶性アルミノ珪酸塩で表面被覆を行った。

得られた洗剤粒子群の物性を表2に示す。

洗剤粒子群の中空性を測定した結果、86%の粒子において気孔径が粒子径の

1/10～4/5である気孔が存在した。

更に、洗剤粒子群の溶解挙動を実施例1と同様に観察した結果、88%の粒子から粒子径の1/10以上の径の気泡が放出されたことが確認された（上記88%の粒子から放出された気泡径/粒子径の平均値は2.9/5であった。）。

#### 実施例6

ベース顆粒群としてベース顆粒群1を篩分けし、125 $\mu$ mと180 $\mu$ mの篩間に分級されたベース顆粒群を用いた以外は、実施例3と同様の方法にて洗剤粒子群を得た。

得られた洗剤粒子群の物性を表2に示す。

洗剤粒子の切断面をSEMにて観察したところ、多核性洗剤粒子の粒子構造を有していることが確認された。また、洗剤粒子群の溶解挙動を実施例1と同様に観察した結果、68%の粒子から粒子径の1/10以上の径の気泡が放出されたことが確認された（上記68%の粒子から放出された気泡径/粒子径の平均値は1.5/10であった。）。

#### 実施例7

実施例3の洗剤粒子群に酵素造粒物を表3記載の比率にて添加することにより、本発明の洗剤組成物を得た。得られた洗剤組成物の物性を表3に示す。

表 3

		実施例 7	実施例 8
組成	洗剤粒子群	100部 (実施例3)	100部 (実施例6)
	酵素造粒物	4部	2部
物性	平均粒径[ $\mu\text{m}$ ]	245	260
	高密度[g/リットル]	670	620
	60秒間溶解率[%]	96	91
	30秒間溶解率[%]	91	82

## 実施例 8

実施例 6 の洗剤粒子群に酵素造粒物を表 3 記載の比率にて添加することにより、本発明の洗剤組成物を得た。得られた洗剤組成物の物性を表 3 に示す。

なお、表 3 中の酵素造粒物の酵素はノボ社製のSavinase 18T type W であった。

## 産業上の利用可能性

本発明により、高速溶解性を有する洗剤粒子群及びこれを含有する洗剤組成物が提供される。これにより洗浄成分をより速く洗濯浴中に溶出することによって洗浄力を向上させる効果を有するのみならず、昨今の全自動洗濯機に採用されている手洗いコース、弱攪拌コース、スピード洗濯等の低機械力や短時間の洗濯においても洗剤の溶け残りが発生しない品質上の大きな効果が達成される。

## 請 求 の 範 囲

1. 平均粒径が $150 \sim 500 \mu\text{m}$ 、嵩密度が $500 \text{ g/リットル}$ 以上の洗剤粒子群であって、該洗剤粒子群は、水に溶解する過程において粒子径の $1/10$ 以上の径の気泡を粒子内部から放出し得る洗剤粒子を含有し、かつ $5^\circ\text{C}$ の水に該洗剤粒子群を投入し以下に示す攪拌条件にて $60$ 秒間攪拌してJIS Z 8801規定の標準篩（目開き $74 \mu\text{m}$ ）に供した場合、式（1）で算出される洗剤粒子群の溶解率が $90\%$ 以上である洗剤粒子群。

攪拌条件：1リットルの硬水（ $71.2 \text{ mg CaCO}_3/\text{リットル}$ 、 $\text{Ca/Mg}$ のモル比 $7/3$ ）に該洗剤粒子群 $1 \text{ g}$ を投入し、1リットルビーカー（内径 $105 \text{ mm}$ ）内で攪拌子（長さ $35 \text{ mm}$ 、直径 $8 \text{ mm}$ ）にて攪拌、回転数 $800 \text{ rpm}$

$$\text{溶解率}(\%) = \{1 - (T/S)\} \times 100 \quad (1)$$

S : 洗剤粒子群の投入重量（g）

T : 上記攪拌条件にて得られた水溶液を上記篩に供したときに、篩上の残存する洗剤粒子群の溶残物の乾燥重量（乾燥条件： $105^\circ\text{C}$ の温度下に1時間保持した後、シリカゲルを入れたデシケーター（ $25^\circ\text{C}$ ）内で30分間保持する）（g）

2. 平均粒径が $150 \sim 500 \mu\text{m}$ 、嵩密度が $500 \text{ g/リットル}$ 以上の洗剤粒子群であって、該洗剤粒子群は、水に溶解する過程において粒子径の $1/10$ 以上の径の気泡を粒子内部から放出し得る洗剤粒子を含有し、かつ $5^\circ\text{C}$ の水に該洗剤粒子群を投入し以下に示す攪拌条件にて $30$ 秒間攪拌してJIS Z 8801規定の標準篩（目開き $74 \mu\text{m}$ ）に供した場合、式（1）で算出される洗剤粒子群の溶解率が $82\%$ 以上である洗剤粒子群。

攪拌条件：1リットルの硬水（ $71.2 \text{ mg CaCO}_3/\text{リットル}$ 、 $\text{Ca/Mg}$

gのモル比7/3)に該洗剤粒子群1gを投入し、1リットルビーカー(内径105mm)内で攪拌子(長さ35mm、直径8mm)にて攪拌、回転数800rpm

$$\text{溶解率}(\%) = \{1 - (T/S)\} \times 100 \quad (1)$$

S : 洗剤粒子群の投入重量(g)

T : 上記攪拌条件にて得られた水溶液を上記篩に供したときに、篩上の残存する洗剤粒子群の溶残物の乾燥重量(乾燥条件: 105℃の温度下に1時間保持した後、シリカゲルを入れたデシケーター(25℃)内で30分間保持する)(g)

3. 洗剤粒子群が水不溶性無機物、水溶性ポリマー及び水溶性塩類を含有するベース顆粒に界面活性剤を担持させてなる洗剤粒子の集合体であって、該ベース顆粒は、その構造においてその内部よりも表面近傍に水溶性ポリマー及び/又は水溶性塩類が多く存在する偏在性を有する請求項1又は2記載の洗剤粒子群。

4. 平均粒径が150~500μm、嵩密度が500g/リットル以上の洗剤粒子群であって、洗剤粒子群は、水不溶性無機物、水溶性ポリマー及び水溶性塩類を含有するベース顆粒に界面活性剤を担持させてなる洗剤粒子の集合体であって、該ベース顆粒はその構造においてその内部よりも表面近傍に水溶性ポリマー及び/又は水溶性塩類が多く存在する偏在性を有し、かつ5℃の水に該洗剤粒子群を投入し以下に示す攪拌条件にて60秒間攪拌してJIS Z 8801規定の標準篩(目開き74μm)に供した場合、式(1)で算出される洗剤粒子群の溶解率が90%以上である洗剤粒子群。

攪拌条件: 1リットルの硬水(71.2mgCaCO<sub>3</sub>/リットル、Ca/Mgのモル比7/3)に該洗剤粒子群1gを投入し、1リットルビーカー(内径105mm)内で攪拌子(長さ35mm、直径8mm)にて攪拌、回転数800rpm



p m

$$\text{溶解率 (\%)} = \{1 - (T/S)\} \times 100 \quad (1)$$

S : 洗剤粒子群の投入重量 (g)

T : 上記攪拌条件にて得られた水溶液を上記篩に供したときに、篩上の残存する洗剤粒子群の溶残物の乾燥重量 (乾燥条件: 105℃の温度下に1時間保持した後、シリカゲルを入れたデシケーター (25℃) 内で30分間保持する) (g)

5. 平均粒径が150~500 μm、嵩密度が500 g/リットル以上の洗剤粒子群であって、洗剤粒子群は、水不溶性無機物、水溶性ポリマー及び水溶性塩類を含有するベース顆粒に界面活性剤を担持させてなる洗剤粒子の集合体であって、該ベース顆粒はその構造においてその内部よりも表面近傍に水溶性ポリマー及び/又は水溶性塩類が多く存在する偏在性を有し、かつ5℃の水に該洗剤粒子群を投入し以下に示す攪拌条件にて30秒間攪拌してJIS Z 8801規定の標準篩 (目開き74 μm) に供した場合、式(1)で算出される洗剤粒子群の溶解率が82%以上である洗剤粒子群。

攪拌条件: 1リットルの硬水 (71.2 mg CaCO<sub>3</sub> /リットル、Ca/Mgのモル比7/3) に該洗剤粒子群1gを投入し、1リットルビーカー (内径105 mm) 内で攪拌子 (長さ35 mm、直径8 mm) にて攪拌、回転数800 rpm

$$\text{溶解率 (\%)} = \{1 - (T/S)\} \times 100 \quad (1)$$

S : 洗剤粒子群の投入重量 (g)

T : 上記攪拌条件にて得られた水溶液を上記篩に供したときに、篩上の残存する洗剤粒子群の溶残物の乾燥重量 (乾燥条件: 105℃の温度下に1時間保持した後、シリカゲルを入れたデシケーター (25℃) 内で30分間保持する) (g)

6. 洗剤粒子群が内部に粒子径の  $1/10 \sim 4/5$  の径の気孔が存在する洗剤粒子を含有する請求項 4 又は 5 記載の洗剤粒子群。

7. ベース顆粒の組成が、水不溶性無機物 20～90 重量%、水溶性ポリマー 2～30 重量%、および水溶性塩類 5～78 重量%である請求項 4～6 いずれか記載の洗剤粒子群。

8. 洗剤粒子群が単核性洗剤粒子を含有する請求項 1～7 いずれか記載の洗剤粒子群。

9. 以下の工程を有する、請求項 1～8 いずれか記載の洗剤粒子群の製法：

工程 (a)：水不溶性無機物、水溶性ポリマー及び水溶性塩類を含有するスラリーであって、該水溶性ポリマー及び該水溶性塩類である水溶性成分の 60 重量%以上が溶解したスラリーを調製する工程、

工程 (b)：工程 (a) で得られたスラリーを噴霧乾燥してベース顆粒群を調製する工程、

工程 (c)：工程 (b) で得られたベース顆粒群に界面活性剤を添加して担持させる工程。

10. 請求項 1～8 いずれか記載の洗剤粒子群を 50 重量%以上含有してなる洗剤組成物。

11. 平均粒径が  $150 \sim 500 \mu\text{m}$ 、嵩密度が  $500 \text{ g/リットル}$  以上の洗剤組成物であって、該洗剤組成物は水に溶解する過程において粒子径の  $1/10$  以上の気泡を粒子内部から放出し得る洗剤粒子を含有し、かつ  $5^\circ\text{C}$  の水に該洗剤

組成物を投入し、以下に示す攪拌条件にて60秒間攪拌してJIS Z 8801規定の標準篩（目開き74 $\mu$ m）に供した場合、式（1）で算出される洗剤組成物の溶解率が90%以上である洗剤組成物。

攪拌条件：1リットルの硬水（71.2mg CaCO<sub>3</sub>/リットル、Ca/Mgのモル比7/3）に該洗剤組成物1gを投入し、1リットルビーカー（内径105mm）内で攪拌子（長さ35mm、直径8mm）にて攪拌、回転数800rpm

$$\text{溶解率}(\%) = \{1 - (T/S)\} \times 100 \quad (1)$$

S : 洗剤組成物の投入重量 (g)

T : 上記攪拌条件にて得られた水溶液を上記篩に供したときに、篩上の残存する洗剤組成物の溶残物の乾燥重量（乾燥条件：105℃の温度下に1時間保持した後、シリカゲルを入れたデシケーター（25℃）内で30分間保持する）  
(g)

12. 平均粒径が150～500 $\mu$ m、嵩密度が500g/リットル以上の洗剤組成物であって、該洗剤組成物は水に溶解する過程において粒子径の1/10以上の径の気泡を粒子内部から放出し得る洗剤粒子を含有し、かつ5℃の水に該洗剤組成物を投入し以下に示す攪拌条件にて30秒間攪拌してJIS Z 8801規定の標準篩（目開き74 $\mu$ m）に供した場合、式（1）で算出される洗剤組成物の溶解率が82%以上である洗剤組成物。

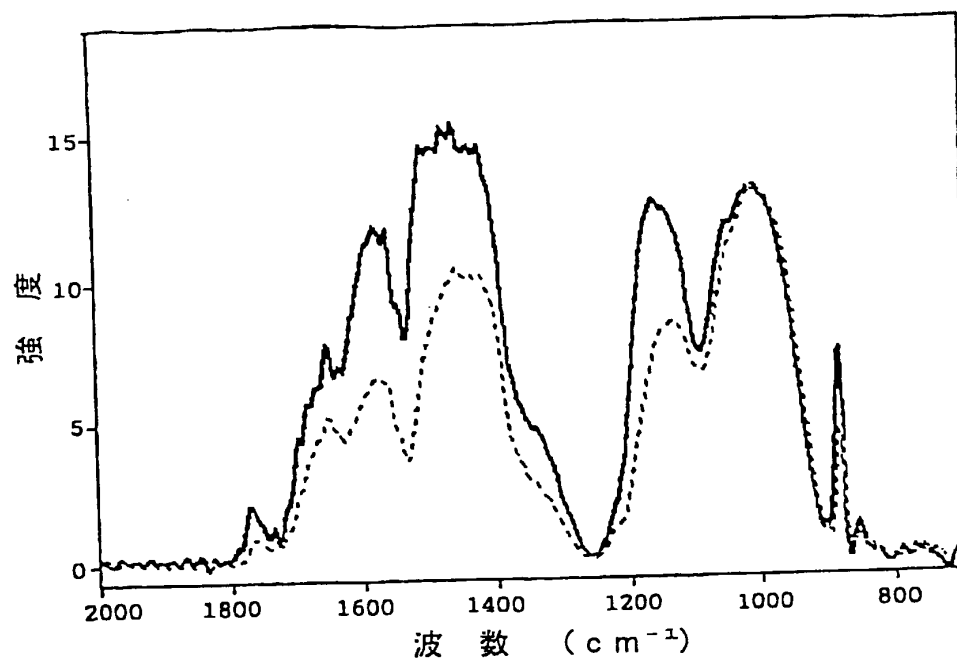
攪拌条件：1リットルの硬水（71.2mg CaCO<sub>3</sub>/リットル、Ca/Mgのモル比7/3）に該洗剤組成物1gを投入し、1リットルビーカー（内径105mm）内で攪拌子（長さ35mm、直径8mm）にて攪拌、回転数800rpm

$$\text{溶解率}(\%) = \{1 - (T/S)\} \times 100 \quad (1)$$

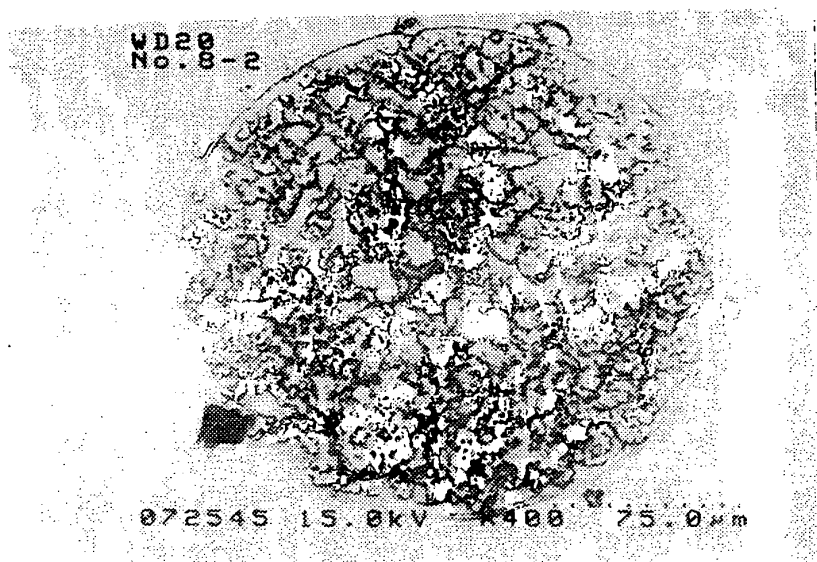
S : 洗剤組成物の投入重量 (g)

T : 上記攪拌条件にて得られた水溶液を上記篩に供したときに、篩上の残存する洗剤組成物の溶残物の乾燥重量（乾燥条件：105℃の温度下に1時間保持した後、シリカゲルを入れたデシケーター（25℃）内で30分間保持する）  
（g）

第 1 図



第 2 図



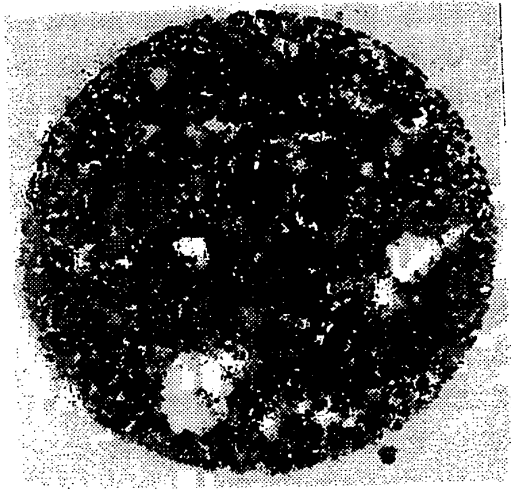
第 3 図



3 / 1 2

差替え用紙（規則26）

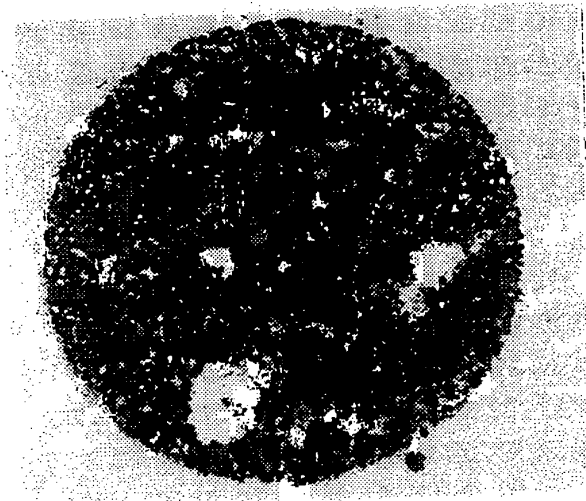
第 4 図



4 / 1 2

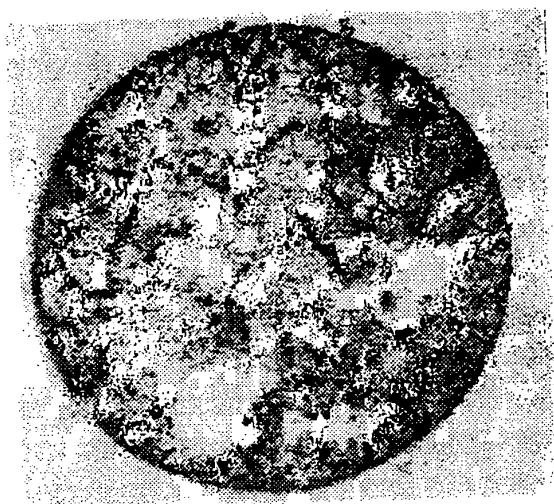


第 5 図



5 / 1 2

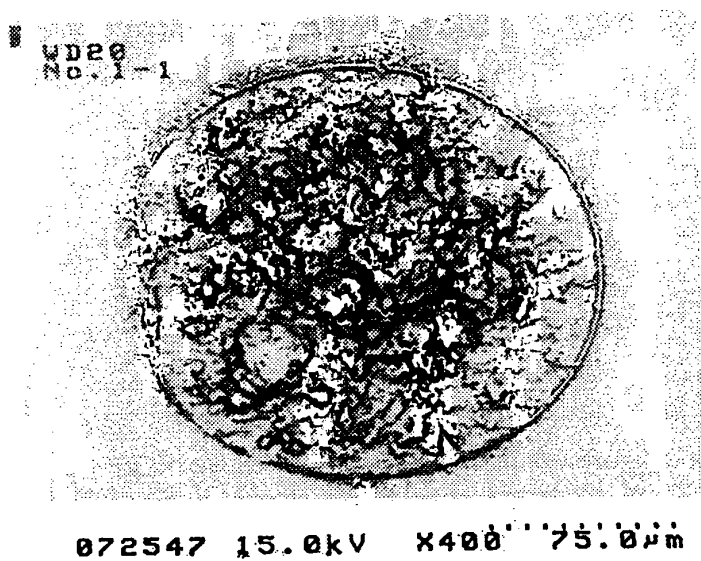
第 6 図



6 / 1 2

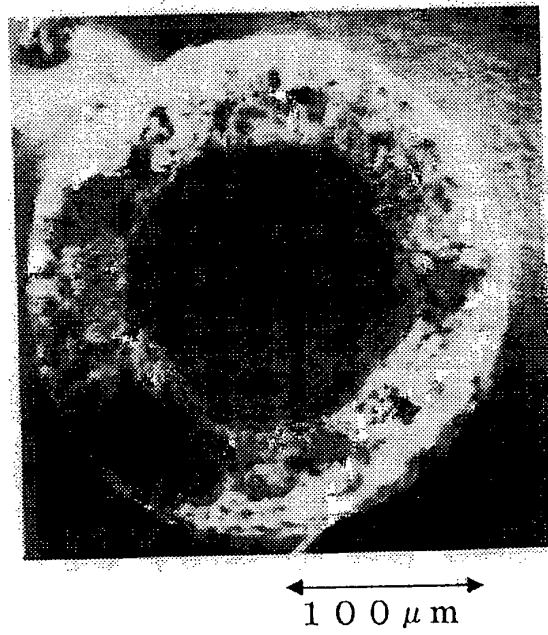
差替え用紙（規則26）

第 7 図



7 / 1 2

第 8 図



8 / 12

第 9 図



100  $\mu$ m

第 1 0 図



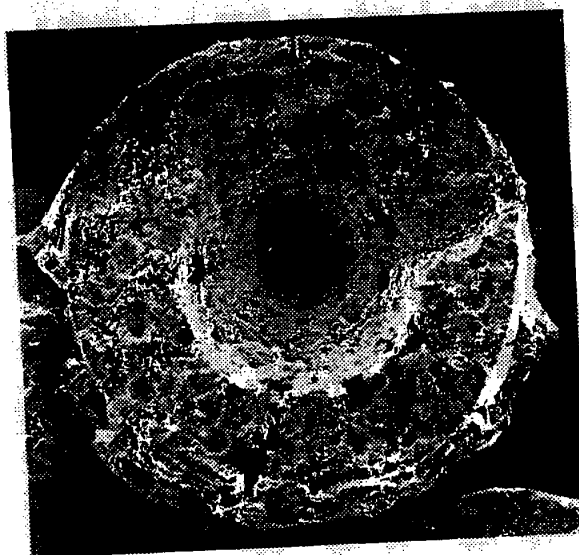
10 / 12

第 1 1 図



11 / 12

第 1 2 図



100 μm

12 / 12



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/05589

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C11D17/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> C11D17/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-73888, A (Lion Corp.), 19 March, 1996 (19. 03. 96), Claims (Family: none)	1-12
A	JP, 5-247497, A (Colgate-Palmolive Co.), 24 September, 1993 (24. 09. 93), Claims & EP, 520582, A1	1-12
A	JP, 9-194878, A (Kao Corp.), 29 July, 1997 (29. 07. 97), Claims & EP, 862611, A1 & WO, 97/17422, A1	1-12
A	JP, 5-209200, A (Kao Corp.), 20 August, 1993 (20. 08. 93), Claims & EP, 513824, A1 & US, 5468516, A	1-12
A	JP, 5-125400, A (Kao Corp.), 21 May, 1993 (21. 05. 93), Claims (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 March, 1999 (10. 03. 99)

Date of mailing of the international search report  
23 March, 1999 (23. 03. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/05589

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl<sup>6</sup> C11D17/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl<sup>6</sup> C11D17/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-73888, A (ライオン株式会社), 19. 3月. 1996 (19. 03. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP, 5-247497, A (コルゲート・パーモリブ・カンパニー), 24. 9月. 1993 (24. 09. 93), 特許請求の範囲 & EP, 520582, A1	1-12
A	JP, 9-194878, A (花王株式会社), 29. 7月. 1997 (29. 07. 97), 特許請求の範囲 & EP, 862611, A1 & WO, 97/17422, A1	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 03. 99

国際調査報告の発送日

23.03.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

唐木 以知良

印

4H

9734

電話番号 03-3581-1101 内線 3444

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 5-209200, A (花王株式会社), 20. 8月. 19 93 (20. 08. 93), 特許請求の範囲 & E P, 51382 4, A1 & US, 5468516, A	1-12
A	J P, 5-125400, A (花王株式会社), 21. 5月. 19 93 (21. 05. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12